



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES.

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES.

Síntesis hidrotermal de nanopartículas de dióxido de titanio decoradas con puntos cuánticos
de carbono para la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales
presenta:

Ing. Alvaro Martínez Soto.

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo.

Morelia Michoacán, a agosto del 2023

Agradecimientos y dedicatorias.

Este trabajo está dedicado a mi familia y amigos que me han apoyado a lo largo de mis estudios.

Agradezco al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por brindarme la oportunidad y apoyo para lograr este trabajo, así como a los compañeros que me ayudaron a lo largo de estos 2 años. Al M. C. Luis Alberto Bretado Aragón y la UCEMICH por brindarnos la oportunidad de utilizar sus instalaciones para poder analizar los nanomateriales de manera exitosa mediante difracción de rayos x. Y finalmente agradezco al IIMM así como la UMSNH por aceptarme en su programa, adicionalmente al CONACYT por brindarme el apoyo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	11
1.1.- Justificación.....	13
1.2.- Objetivos.....	13
<i>1.2.1.- General.</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2.- Específicos.</i>	<i>13</i>
1.3.- Hipótesis.	14
1.4.- Metas científicas.....	14
2. CAPÍTULO II: REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.	15
2.1.- Nanomateriales alótopos del carbono.	15
<i>2.1.1.- Métodos de síntesis para CQD.....</i>	<i>16</i>
<i>2.1.2.- Propiedades físicas y químicas de los CQD.</i>	<i>20</i>
2.2.- Dióxido de titanio (TiO₂).....	21
<i>2.2.1.- Rutas de síntesis de TiO₂.....</i>	<i>22</i>
2.3.- Nanocompuestos TiO₂/CQD.....	25
2.4.- Puntos cuánticos de carbono (CQD) por síntesis hidrotermal empleando fuentes orgánicas de carbono.....	26
2.5.- Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) por síntesis hidrotermal.	32
2.6.- Nanocompósitos nanoparticulados TiO₂/CQD.....	37
3. CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1.- Reactivos utilizados.....	46

3.2.- Material y equipo menor utilizado.....	46
3.3.- Síntesis de hidrotermal de los puntos cuánticos de carbono (CQD).....	47
3.4.- Síntesis hidrotermal de las nanopartículas de TiO ₂	49
3.5.- Síntesis del nanocompósito TiO ₂ /CQD.....	50
3.6.- Caracterización.....	51
3.7.- Pruebas fotocatalíticas.	51
4. CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.	53
4.1.- Análisis por espectroscopía ultravioleta visible.....	53
4.2.- Análisis por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).	55
4.3.- Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	56
4.4.- Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).	59
4.5.- Análisis por microscopía electrónica de transmisión.....	63
4.6.- Pruebas fotocatalíticas en la degradación de azul de metileno.	65
4.7.- Conclusiones.....	68
Metas cumplidas.	69
5. CAPÍTULO V.- REFERENCIAS.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1.- a) fullereno, b) fullereno tipo cebolla, c) grafeno, d) nanotubo de carbono de pared simple y e) nanotubo de carbono de pared múltiple [39].	16
Figura 2.2.- Ejemplos del tipo de espectro de absorción Uv-vis que se obtiene al analizar CQD obtenidos de fuentes naturales de carbono a) jugo de limón [31], b) jugo de limón [52] y c) col morada [53].	21
Figura 2.3.- Mecanismo de fotodegradación del azul de metileno mediante TiO_2/CQD [77, 78].	26
Figura 2.4.- Patrones DRX de las muestras P25, CQD-CA/P25 y CQD-G/P25 [79].	27
Figura 2.5.- Micrografías por MET en alta resolución de los CQD [79].	28
Figura 2.6.- Degradación fotocatalítica de fenol bajo irradiación UV para P25, CQD-CA/P25 y CQD-G/P25 [79].	28
Figura 2.7.- Patrones DRX para a) UCQD y b) NCQD [80].	29
Figura 2.8.- Micrografías por MET a) UCQD, b) NCQD y distribuciones de tamaño de partículas para c) UCQD y d) NCQD [80].	30
Figura 2.9.- a) Espectros de absorción Uv-vis para UCQD y NCQD y b) espectros FTIR de UCQD y NCQD [80].	31
Figura 2.10.- Espectros de Uv-vis por la degradación de MB bajo radiación de luz blanca a) UCQD, b) NCQD y bajo radiación de luz solar para c) UCQD y d) NCQD [80].	32
Figura 2.11.- a) y b) son micrografías por MEB, mientras que c) y d) son micrografías por MET a distintas magnificaciones de la muestra de nanopartículas de TiO_2 y e) patrón DRX de las nanopartículas de TiO_2 en su fase anatasa [81].	33
Figura 2.12.- a) espectro de transmitancia óptica de la muestra preparada y valor del band gap directo, y b) valor del band gap indirecto de nanopartículas de TiO_2 [81].	34
Figura 2.13.- Espectros UV – vis de los análisis de degradación para a) naranja II, b) naranja de metilo y c) rodamina B, así como sus fotografías del proceso para d) naranja II, e) naranja de metilo y f) rodamina B. [81].	34
Figura 2.14.- a) Micrografías por MET en alta resolución, que muestran dos nanopartículas brookita (1) y de anatasa (2), y b) patrón de difracción de electrones de TiO_2 puro, c) imagen de	

MET en alta resolución, de una nanopartícula con forma de rodillo y d) patrón de difracción de electrones de TiO ₂ – APTES, e) análisis DRX de las muestras [82].	36
Figura 2.15.- Micrografías por MEB de a) nanopartículas puras de TiO ₂ y de nanopartículas de TiO ₂ funcionalizadas con b) DTES, c) APTES y d) AEAPS, e) análisis por FTIR [82].	37
Figura 2.16.- a) Micrografía por MET, b) micrografía por MET en alta resolución y c) distribución de tamaño para CTP. Mientras que para el nanocompuesto CTP/TiO ₂ – 5 d) micrografía por MET, e) micrografía por MET en alta resolución e imágenes f), g), h) e i) para los análisis EDS del mismo nanocompuesto [83].	38
Figura 2.17.- A) difractogramas DRX de CTP, TiO ₂ y CTP/TiO ₂ a distintas concentraciones de CTP, B) espectro Raman de CTP y CTP/TiO ₂ a distintas concentraciones [83].	39
Figura 2.18.- Espectros FTIR de a) CTP, b) TiO ₂ y c) nanocompuesto CTP/TiO ₂ – 5 [83].	40
Figura 2.19.- Actividad fotocatalítica para cada fotocatalizador en la degradación de rodamina B bajo radiación de luz visible [83].	41
Figura 2.20.- Difractogramas DRX de a) CQD y b) TiO ₂ -syn, CQD/TiO ₂ -P25 y CQD/TiO ₂ [84].	42
Figura 2.21.- Micrografías por MEB a) TiO ₂ -syn y b) CQD/TiO ₂ [84].	42
Figura 2.22.- Micrografías por MET de CQD/TiO ₂ , a) imagen a baja magnificación, b), c) imagen de alta magnificación, d) patrones SAED y e) análisis por UV-vis [84].	43
Figura 2.23.- a) espectros de absorbancia UV – vis, b) gráfico Tauc-Plot de las muestras TiO ₂ -P25, TiO ₂ -syn, CQD/TiO ₂ -P25 y CQD/TiO ₂ , y c) espectros FTIR de las muestras CQD, TiO ₂ -syn, CQD/TiO ₂ -P25 y CQD/TiO ₂ [84].	44
Figura 2.24.- Reducción en la intensidad de la banda de absorción de RB a 660 nm, bajo radiación de una lámpara de Xe (filtro AM 1.5, 1 sol), utilizando a) TiO ₂ -P25, b) CQD/TiO ₂ -P25, c) TiO ₂ -syn y d) CQD/TiO ₂ , y para e) gráfico de ln(C/Co) vs tiempo (min) [84].	45
Figura 3.1.- Diagrama del proceso de síntesis hidrotermal de los CQD empleando E. arvense como fuente natural de carbono.	48
Figura 3.2.- Fotos del proceso para la síntesis de CQD, a) extracto del té antes del proceso hidrotermal, b) extracto después del proceso hidrotermal c) bajo una lámpara ultravioleta, d) muestra del extracto después de centrifugar, e) sobrenadante y f) el sobrenadante bajo una lámpara ultravioleta.	49
Figura 3.3.- Diagrama del proceso de síntesis de las nanopartículas de TiO ₂ .	50

Figura 4.1.- Espectros de a) Uv-vis y b) Tauc-Plot para la muestra TiO ₂	54
Figura 4.2.- Resultado del espectro Uv-vis para los CQD, así como dos fotografías de la celda con diferentes modos de ultravioleta.	54
Figura 4.3.- Resultado de los análisis FTIR para las muestras TiO ₂ y TiO ₂ /CQD.....	55
Figura 4.4.- Difractograma DRX para los CQD.....	56
Figura 4.5.- Difractograma DRX indexado para TiO ₂ , así como el cálculo de la ecuación de Scherrer junto con otros datos del pico seleccionado.....	57
Figura 4.6.- Difractograma DRX indexado para el nanocompósito TiO ₂ /CQD, así como el cálculo para la ecuación de Scherrer junto con otros datos del pico seleccionado.	58
Figura 4.7.- Comparativa de los difractogramas de las muestras TiO ₂ puro (gráfico color negro) y el nanocompósito TiO ₂ /CQD (gráfico color rojo).	58
Figura 4.8.- Micrografías por MEB de TiO ₂ sin calcinar a) 10,000x, b) 100,000x y de la muestra después del tratamiento de calcinado c) 10,000 y d) 100,000.....	59
Figura 4.9.- Análisis EDS para la muestra de TiO ₂ antes del tratamiento de calcinado.	60
Figura 4.10.- Análisis EDS para la muestra de TiO ₂ después del tratamiento de calcinado.....	61
Figura 4.11.- Mapeos elementales por MEB de la muestra de TiO ₂ sin calcinación donde a) corresponde a la sección seleccionada, b) a las zonas que contienen O, c) las zonas que contienen Ti y d) una combinación de las tres primeras.....	62
Figura 4.12.- Mapeos elementales por MEB de la muestra de TiO ₂ calcinada donde a) corresponde a la sección seleccionada, b) a las zonas que contienen O, c) las zonas que contienen Ti y d) una combinación de las tres primeras.....	63
Figura 4.13.- Micrografías por MET del nanocompósito TiO ₂ /CQD (a-b).	64
Figura 4.14.- Combinación del patrón de difracción de área selecta y el difractograma de la muestra TiO ₂ /CQD.	65
Figura 4.15.- a) análisis Uv-vis de la degradación fotocatalítica de AM utilizando TiO ₂ y b) actividad fotocatalítica.....	66
Figura 4.16.- a) análisis Uv-vis de la degradación fotocatalíticas de AM utilizando TiO ₂ /CQD y b) actividad fotocatalítica.	67

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 3-1.- Material y equipo utilizado.....	46
--	----

Glosario de términos.

PAO.- Proceso avanzados de oxidación.

eV.- Electron volts.

Nm.- Nanómetros.

E. arvense.- Equisetum arvense.

CQD.- Puntos cuánticos de carbono, por sus siglas en inglés Carbon quantum dots.

TiO₂.- Dióxido de titanio.

AM.- Azul de metileno.

L-AM.- Leuco azul de metileno

AD.- Agua desionizada.

PVP.- Polivinilpirrolidona.

TTiP.- Tetraisopropóxido de titanio.

Rpm.- Revoluciones por minuto.

DRX.- Difracción de rayos – X.

MEB.- Microscopía electrónica de barrido.

Uv-vis.- Espectroscopía ultravioleta visible.

FTIR.- Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier.

EDS.- Espectroscopía de rayos – X de energía dispersiva.

RESUMEN

La fotodegradación de contaminantes orgánicos empleando nanotecnología, ha atraído un creciente interés en las últimas décadas esto debido a su gran eficiencia. En este trabajo, se presenta la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) decoradas con puntos cuánticos de carbono (CQD) por el método hidrotérmal. Los CQD se obtuvieron por síntesis verde empleando como fuente natural de carbono la planta comúnmente conocida como “Cola de caballo” (*Equisetum arvense*). Este nanocompuesto (TiO_2/CQD) fue analizado mediante difracción de rayos – X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de rayos – X de energía dispersiva (EDS) y mediante degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando radiación ultra violeta. Los resultados de la caracterización mostraron una exitosa síntesis, así como la evaluación fotocatalítica demuestra una mayor eficiencia al comparar TiO_2/CQD (90.72%) frente a TiO_2 puro (83.65%). Esta investigación provee de un método sencillo para la síntesis del nanocompuesto TiO_2/CQD que puede ser empleado potencialmente en aplicaciones de fotocatalíticas.

Palabras clave.

Nanopartículas TiO_2 , puntos cuánticos de carbono, fotodegradación, nanocompuesto, síntesis hidrotérmal, síntesis verde.

ABSTRACT

The photodegradation of organic pollutants using nanotechnology has attracted increasing interest in recent decades due to its high efficiency. In this work, the synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles decorated with carbon quantum dots (CQDs) by the hydrothermal method is presented. The CQDs were obtained by green synthesis using as a natural carbon source the plant commonly known as "Horsetail" (*Equisetum arvense*). This nanocomposite (TiO_2/CQD) was analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and by photocatalytic degradation of methylene blue using ultra violet radiation. The characterization results showed a successful synthesis, as well as the photocatalytic evaluation demonstrates a higher efficiency when comparing TiO_2/CQD (90.72%) versus pure TiO_2 (83.65%). This research provides a simple method for the synthesis of TiO_2/CQD nanocomposite that can potentially be employed in photocatalytic applications.

Keywords.

TiO_2 nanoparticles, carbon quantum dots, photodegradation, nanocomposite, hydrothermal synthesis, synthesis green.

1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.

De las industrias que principalmente producen contaminantes químicos podemos encontrar la textil, de las cuales en sus diversos procesos involucran el uso de agua y su contaminación con colorantes orgánicos, es por ello que su degradación y conversión a un compuesto menos dañino es una solución conveniente [1]. Con los años se han propuesto técnicas para eliminar contaminantes orgánicos presentes en la misma (ósmosis, adsorción, filtración por membrana, biodegradación y fotodegradación) [2, 3]. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) resultan ser métodos que sustituyen a los no-destructivos como la adsorción, los cuales convierten al contaminante de una fase a otra al momento de purificar agua. Los PAO consisten en la producción de radicales inestables de alta reacción (radicales hidroxilo) para la degradación o conversión en compuestos menos dañinos (dióxido de carbono o sales minerales) [4]. El uso de nanomateriales en procesos PAO ha sido relevante en los últimos años [5, 6]. Cuando se menciona la palabra nanomaterial, esta hace referencia a toda aquella nanoestructura cuyo tamaño comprende desde 1 a 100 nanómetros (la millonésima parte de un milímetro o aproximadamente el mismo o menor tamaño, que un virus el cual puede llegar a ser de 100 nm). Existe una gran variedad de nanomateriales fotocatalíticos dentro de los que se destacan los empleados en este trabajo.

Durante las últimas décadas el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido un material muy utilizado como fotocatalizador para la degradación u oxidación de distintos colorantes [7]. Existen varios métodos por los cuales se puede obtener este material, dentro de los cuales los más usados son por hidrotermal/solvotermal, ionotermal, combustión, precipitación, sonoquímica, etc. [8-10]. Este material posee una fuerte capacidad oxidante, no es tóxico, tiene buena estabilidad química y bajo costo. Sin embargo, debido a su banda prohibida (aproximadamente 3.2 eV), el TiO_2 solo se puede activar en la región ultravioleta [11]. Además, tiene una rápida recombinación de los pares electrón/hueco foto-generados que conduce a un menor número de cargas que intervienen en la reacción fotocatalítica y, por lo tanto, inhibe aún más su actividad [12]. Por ello, es necesario reducir el tiempo de recombinación de los pares electrón/hueco para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Se han utilizado varios métodos, como el dopaje metálico, la carga de óxido de metal/metal, el dopaje no metálico, el control de la morfología [13, 14] y el acoplamiento con

otros semiconductores como lo son los alótropos del carbono (fibra de carbono [15], nanotubos de carbono [16] y grafeno [17]).

Los puntos cuánticos son otro tipo de nanomaterial el cual tiene un rango de tamaño máximo 10 nm, estos pueden ser de distintos materiales (InP [18], α -CsPbI₃ [19], Si [20]). Existe otra variante, conocidos como puntos cuánticos de carbono o CQD por sus siglas en inglés (Carbon Quantum Dots). En general, son materiales con propiedades fluorescentes al hacerles incidir luz ultravioleta, esto derivado de un mecanismo de fotoluminiscencia, provocado por transiciones en la banda prohibida la cual puede tener valores de 2.16 – 3.05 eV [21-23], defectos de superficie o por efecto de moléculas fluorescentes (moléculas orgánicas) o fluoróforos (cromóforos como los colorantes) [24]. Existen diversas técnicas por las cuales se obtienen los CQD, dentro de las cuales se generalizan a partir de dos rutas: Top-down y bottom-up. Mediante la ruta Top-down partimos desde estructuras moleculares complejas hacia más pequeñas, esto mediante vías físicas, químicas o electroquímicas. Mientras que en Bottom-up se obtienen a partir de precursores orgánicos pequeños mediante carbonización o pirolisis. Mediante el uso de moléculas orgánicas se presentan cuatro etapas: condensación, polimerización, carbonización y pasivación [25]. Generalmente se utilizan rutas Top-down para obtener CQD dentro de las cuales se encuentran: oxidación electroquímica, ablación láser, síntesis sonoquímica y descarga de arco eléctrico. Para la ruta Bottom-up encontramos la síntesis hidrotermal/solvotermal y por microondas [26-30]. Hasta ahora, los precursores orgánicos empleados para la síntesis de CQD han sido ampliamente estudiados, y varios como el jugo de limón [31], madera de balsa [32], el tallo de maíz [33], hojas de arce [34] e incluso filtros de cigarrillos [35].

La idea de combinar estos dos nanomateriales (TiO₂/CQD) deriva de su ya expuesto comportamiento en diversos trabajos, donde se combinan para aumentar su actividad fotocatalítica frente a la degradación de diversos colorantes [36, 37] esto debido al incremento de los electrones disponibles para producir los iones encargados de la degradación (OH y O₂). En este trabajo se realizó la síntesis del nanocompósito TiO₂/CQD mediante la ruta hidrotermal empleando *E. arvense* como fuente natural de carbono, para después caracterizarlo por distintas técnicas, así como analizar su capacidad fotocatalítica frente a la degradación del colorante azul de metileno (AM) bajo la influencia de una lámpara ultravioleta.

1.1.- Justificación.

Como se ha mencionado, se han demandado soluciones prácticas a la problemática de la contaminación del agua por agentes orgánicos. Dentro de las soluciones se encuentra la fotodegradación que viene siendo una tecnología verde ya que consiste en fotocatalizadores semiconductores los cuales hacen uso de la energía solar y representa una de las tecnologías más prometedoras en cuanto al tratamiento de agua. Existen una gran cantidad de semiconductores dentro de los cuales el TiO_2 destaca por las propiedades antes mencionadas (gran capacidad oxidante, no es tóxico, tiene buena estabilidad química y bajo costo).

Para mejorar el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 en el rango visible, se propone el uso de los puntos cuánticos de carbono, los cuales también poseen características fisicoquímicas ventajosas para esta finalidad tales como excelente conductividad, baja toxicidad, bajo costo, y alta estabilidad térmica. Estas propiedades pueden ayudar a la transferencia de electrones fotogenerados en la combinación con TiO_2 y mejorar la actividad fotocatalítica [38].

1.2.- Objetivos.

1.2.1.- General.

Obtener y caracterizar el nanocompuesto TiO_2/CQD a partir de un método hidrotermal, y medir su propiedad fotocatalítica en la degradación del colorante orgánico AM.

1.2.2.- Específicos.

- Sintetizar por el método hidrotermal el nanocompuesto TiO_2/CQD .
- Caracterizar el nanocompuesto por las técnicas de espectrometría ultravioleta visible (UV – Vis), espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos

X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET).

- Medir las propiedades fotocatalíticas en TiO_2 y TiO_2/CQD en la fotodegradación del colorante orgánico azul de metileno (AM) empleando una lámpara ultravioleta.

1.3.- Hipótesis.

Se logró la exitosa síntesis de los nanomateriales por separado empleando la metodología hidrotermal, así como la incorporación de los CQD a la superficie de las nanopartículas de TiO_2 utilizando una autoclave de acero inoxidable con teflón. El nanocompuesto obtenido demostró una mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con el TiO_2 puro, demostrando que los CQD obtenidos por síntesis green hidrotermal son completamente funcionales.

1.4.- Metas científicas.

- Obtener el nanocompósito TiO_2/CQD por síntesis hidrotermal de un solo paso, con un tamaño aproximado entre 5 a 10 nm para el caso de los CQD mientras que para TiO_2 se espera obtener un tamaño promedio de 20 a 30 nm.
- Una vez obtenido el nanocompósito, probar las propiedades catalíticas obteniendo un 90% en la degradación de AM.

2. CAPÍTULO II: REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.

En este capítulo, daremos una breve introducción a las nanopartículas de TiO_2 , los puntos cuánticos de carbono (CQD) y al nanocompuesto TiO_2/CQD , así como una recopilación de la información más relevante que se tiene sobre estos nanomateriales. Estaremos revisando algunas propiedades, técnicas de síntesis e información relevante de investigaciones relacionadas al tema de fotodegradación de contaminantes orgánicos.

A) RESIVISÓN DE LA LITERATURA.

2.1.- Nanomateriales alótopos del carbono.

El carbono forma alótopos en estado sólido cuyas estructuras y propiedades van desde el diamante con hibridación sp^3 hasta el grafito con hibridación sp^2 . Principalmente encontramos ocho alótopos del carbono: diamante, grafito, C60 (fullereno o buckyball), C540, C70, carbono amorfo y nanotubos de carbono (Fig. 2.1). El grafito es uno de los alótopos del carbono más comunes y de los más estables termodinámicamente a temperatura ambiente. Consiste en una estructura laminada 2D en la cual cada lámina está estructurada en hexágonos dispuestos en forma de panal de abeja, compuesta por átomos de carbono sp^2 con enlace tipo C-C. Dichas láminas pueden exfoliarse mediante técnicas mecánicas o químicas. El grafeno es considerado bloque de construcción para otros nanomateriales del carbono con hibridación sp^2 como lo son los nanotubos de carbono o fullerenos. El grafito es un conductor eléctrico por lo que puede ser aplicado en electrónica, esto es posible por la deslocalización de los electrones de su enlace π -enlace por encima o por debajo de los planos. Dichos electrones están libres por lo que puede conducir electricidad, sin embargo, esto solo sucede a lo largo de los planos de las capas [39].

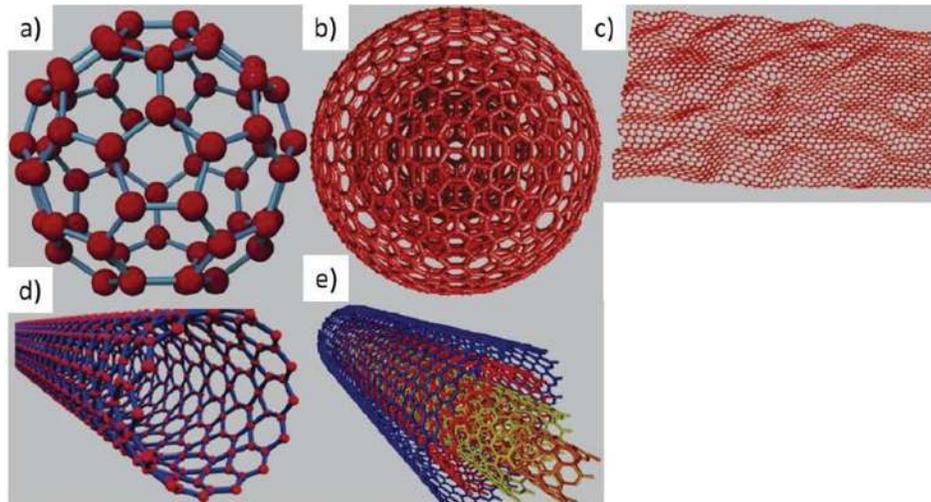


Figura 2.1.- a) fullereno, b) fullereno tipo cebolla, c) grafeno, d) nanotubo de carbono de pared simple y e) nanotubo de carbono de pared múltiple [39].

En el 2004 fue descubierto el alótropo de carbono “Puntos cuánticos” [40], nombre asociado al confinamiento cuántico y efectos de borde ya que al ser depositados en la superficie de otro nanomaterial actúan como almacenes de electrones [41]. Los puntos cuánticos de carbono son nanopartículas cuasi-esféricas cuyo rango de tamaño es de 1-10 nm, siendo considerados debido a su biocompatibilidad, materia prima abundante en la naturaleza y baja toxicidad.

Como se ha mencionado antes, existen dos rutas principales para la obtención de CQD (Top-down y Bottom-up), dentro de las cuales la primera consiste en partir de estructuras de carbono de mayor tamaño (ej. grafito) las cuales son “pulverizadas” para así obtener los CQD; mientras que en la segunda se originan a partir de precursores moleculares (ej. polietilenglicol o moléculas orgánicas). Normalmente (independientemente de la ruta empleada) los CQD son purificados utilizando centrifugación, membranas de diálisis, electroforesis u otras técnicas de separación (también puede ser utilizando filtros) [42].

2.1.1.- Métodos de síntesis para CQD.

La síntesis de nanomateriales se basa en dos rutas que engloban todas las técnicas empleadas para obtenerlos, se denominan “Top-down” y “Bottom-up”. Las rutas top-down generalmente se parten

de precursores a micro o macro escala, y mediante el uso de técnicas físicas o energéticas se pueden obtener nanoestructuras. Mientras que las rutas bottom-up se parten de precursores moleculares, los cuales ensamblan las nanoestructuras. Independiente de la ruta empleada, cada técnica tiene su ventaja o desventaja.

2.1.1.1.- Rutas Top-down.

Aquí se encuentran los métodos más comunes de los cuales todos comparten un mismo principio el cual consiste en tener una barra de grafito como fuente de carbono; para el caso de los alótropos del carbono. Por lo general son técnicas fácilmente escalables y de bajo costo en cuanto a materiales empleados, aunque se obtienen tamaños muy diversos y se emplea un alto costo energético.

2.1.1.1.1.- Método por descarga con arco.

Xu et al. [43] mientras analizaban nanotubos de carbono de pared simple obtenidos por este método, al momento de analizar sus resultados de electroferogramas encontraron tres bandas que correspondía a un material fluorescente. Para obtener el nanomaterial fluorescente, hicieron una purificación mediante diálisis 3 veces empleando agua desionizada y ácido clorhídrico al 4%. Determinaron que se trataban de “carbono tubular corto” el cual emitía tres tipos de colores (azul verdoso, amarillo y naranja) dependiendo del tamaño.

2.1.1.1.2.- Método por ablación láser.

Varios investigadores [44, 45] han propuesto la obtención de CQD mediante este método, preparando una mezcla de grafito y cemento presionada con calor para obtener un objetivo todo esto horneando, curando y recociendo el material bajo un flujo de argón. Se emplea un láser Nd:YAG (1064 nm) contra el objetivo en atmósfera de argón con flujo de vapor de agua. La muestra es calentada en reflujo en ácido nítrico durante 12 h para producir CQD con un rango de

tamaños de 3 a 10 nm, donde pasivan su superficie con polietilenglicol y los purifican mediante diálisis y centrifugación.

2.1.1.1.3.- Método electroquímico.

La primera vez que se confirmó la síntesis de CQD mediante este método fue por Zhou et al. [46] al momento de hacer crecer nanotubos de carbono de pared múltiple (NCPM) a partir de capas de grafeno enrolladas sobre un papel de carbono mediante CVD (siglas en inglés Chemical Vapor Deposition). Empleando el NCPM como electrodo en una celda electroquímica utilizando como contra-electrodo un cable de Pt y con una solución desgasificada de acetonitrilo con perclorato de tetrabutilamonio como electrolito. Usando un potencial cíclico entre -2.0 y +2.0 V, la solución presentó con cambio de color (de amarillo a café oscuro) el cual indicaba la exfoliación de los CQD a partir de los NCPM, los cuales fueron purificados mediante evaporación de solventes y diálisis utilizando agua desionizada.

2.1.1.2.- Rutas Bottom-up.

Principalmente se usan precursores elementales para obtener los “ladrillos de construcción” los cuales se ensamblan y así obtener los nanomateriales deseados. Aquí se facilita el control de distintos factores como la cristalinidad, formas definidas y tamaños controlados.

2.1.1.2.1.- Métodos por combustión/termales.

El hollín (producido por los quemadores de gas o por velas sin perfume) es considerado una de las fuentes más simples para CQD que se pueden obtener por combustión. Ray et al. [47] utilizaron una vela encendida y para obtener el hollín le colocaron una placa de vidrio, para después coleccionar la muestra y mezclarla con ácido nítrico en reflujo durante 12 h. Las partículas en suspensión fueron precipitadas con acetona y por centrifugación. Realizaron una separación de tamaños empleando

centrifugación y soluciones de agua/etanol/cloroformo combinado con altas velocidades. El sobrenadante que contiene los CQD fue obtenido centrifugando los sobrenadantes del paso anterior. Mientras que los precipitados contenían nanopartículas de carbono grandes (entre 200 y 350 nm) el sobrenadante contiene los CQD con tamaños entre 2 y 6 nm.

Giannelis et al. [48] emplearon la descomposición termal de precursores moleculares a baja temperatura. Este proceso es de alto interés ya que se obtienen CQD con superficie pasivada en un solo paso, con propiedades de superficie diseñadas mediante una cuidadosa selección de la fuente de carbono y modificador de superficie. Usaron dos metodologías, en la primera emplearon sal de citrato de amonio como precursor molecular con el citrato como fuente y amonio como estabilizador. Obtuvieron CQD calcinando citrato de octadecilamonio en aire a 300 °C durante 2 h y, lavando con agua y etanol con un secado posterior. También partículas hidrofílicas calentando citrato de dieltilen-glicoamonio dentro de una autoclave de acero inoxidable con un tubo interno de teflón a 300 °C durante 2 h y lavando con acetona. En la segunda metodología emplearon 4-aminoantipirina (4AAP) el cual actuó como precursor molecular, se calcinó a 300 °C durante 2 h, se disolvió en trifluoroetileno y precipitado por la adición de agua el cual se lavó con etanol. En ambas metodologías se obtuvieron CQD con tamaños inferiores a 10 nm.

2.1.1.2.2.- Métodos empleando soportes o plantillas.

Se basa en el uso de soportes en los cuales se crecen los CQD, la ventaja es que bloquea la agregación durante el tratamiento a alta temperatura. Li et al. [49] emplearon como soportes esferas de sílice modificadas con surfactante. Como primer paso crearon el compuesto modificando esferas de sílice con F127 (un copolímero tribloque anfifílico). Como precursor de carbono emplearon “resoles” (resinas de fenol/formaldedido) el cual fue introducido con el compuesto F127/SiO₂ y posteriormente polimerizados. Calentaron el compuesto a 900 °C durante 2 h en atmósfera de argón para así obtener el compuesto CQD/SiO₂, para eliminar el SiO₂ se utilizó una solución de hidróxido de sodio y para funcionalizar la superficie de los CQD se empleó ácido nítrico, seguido de una neutralización y diálisis.

2.1.1.2.3.- Método por microondas y en solución acuosa.

Yang et al. [50] emplearon pirolisis por microondas para obtener CQD empleando una combinación de polietilenglicol (PEG200) y polisacáridos (ej. fructosa y glucosa) en agua, seguido de un tratamiento en un horno de microondas de 500 W durante 2-10 min. La solución cambiaba de color transparente a un color café oscuro (depende del tiempo), los CQD obtenidos presentaban tamaños y fotoluminiscencia dependiente del tiempo en reacción. Cuanto mayor sea el tiempo de reacción, los CQD presentan alargamiento y emiten longitudes de onda más extensas.

2.1.2.- Propiedades físicas y químicas de los CQD.

2.1.2.1.- Naturaleza cristalina e hibridación.

Ray et al. [51] mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución reportan espaciados de red alrededor de 0.208 nm para CQD obtenidos por la oxidación del hollín de vela lo cual sugiere una hibridación sp^3 de carbono tipo diamante o sp^2 de carbono grafitico. Mediante FTIR confirman el estiramiento del anillo aromático C=C concluyendo que los CQD consisten en un núcleo nanocristalino de átomos de carbono grafitico sp^2 funcionalizado con restos periféricos carboxílicos/carbonilo.

2.1.2.1.1.- Absorbancia y fotoluminiscencia.

Normalmente los CQD presentan una fuerte absorción en el rango UV junto con un hombro que se extiende hacia la región visible como se observa en la Figura 2.2. Uno de los comportamientos más interesantes de los CQD es su fotoluminiscencia, ya que guía a la exitosa obtención de los mismos. Sin embargo, este comportamiento sigue siendo un tema debatido [52]. Aunque los mecanismos más aceptados derivan de los estados de superficie, el confinamiento cuántico y fluorescencia molecular.

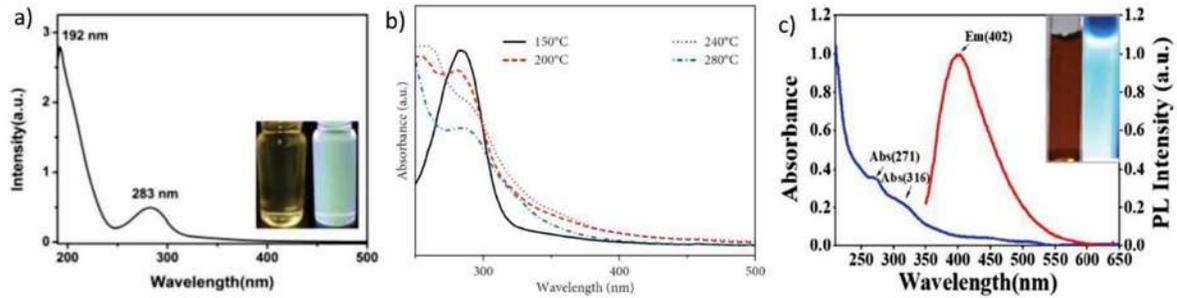


Figura 2.2.- Ejemplos del tipo de espectro de absorción Uv-vis que se obtiene al analizar CQD obtenidos de fuentes naturales de carbono a) jugo de limón [31], b) jugo de limón [52] y c) col morada [53].

Los estados de superficie se refieren al grado de oxidación superficial o la presencia de grupos funcionales, la primera se refiere al grado de emisión relacionado al contenido de nitrógeno presente en la superficie (a mayor grado de oxidación superficial mayor cantidad de defectos), los defectos pueden atrapar excitones y la recombinación de estos produce la emisión [54]. Mientras que la presencia de grupos funcionales (o estados moleculares) como los enlaces C=O y C=N están relacionados con la fluorescencia de los CQD.

Los límites de cristal influyen en la distribución de electrones cuando el cristal del semiconductor tiene un tamaño nanométrico, mostrando algunas propiedades como el ancho de banda y las dinámicas de relajación de energía dependientes del tamaño, a esto se le conoce como “confinamiento cuántico” [55].

La fluorescencia por moléculas es más común en las rutas Bottom-up por la formación de impurezas fluorescentes, las cuales contribuyen en gran parte de las emisiones [56]. Rogach et al. [57] demostraron la contribución de fluorescencia molecular a la emisión de los CQD mediante la preparación de tres tipos de fuentes basadas en ácido cítrico.

2.2.- Dióxido de titanio (TiO₂).

Las nanopartículas de TiO₂ también conocida como titania, son de interés a la hora de aplicarlas como soportes en aplicaciones catalíticas, de adsorción o pigmentos. El potencial en alguna determinada aplicación está estrechamente relacionado con la fase presente, ya sea anatasa, rutilo,

brookita o una mezcla de ellas [58]. El TiO_2 en su fase anatasa es un semiconductor el cual tiene su ancho de banda aproximadamente en 3.2 eV que lo hace activo en la región ultravioleta [59]. El mecanismo de fotocatalisis es bien estudiado, en este fenómeno los electrones migran de la banda de valencia (Bv) hacia la banda de conducción (Bc) dejando en la Bv un hueco. Todo esto ocurre cuando el semiconductor absorbe un fotón cuya energía sea igual o mayor al de la banda de conducción (3.2 eV aproximadamente). Sin embargo, todo esto depende del índice de recombinación de pares electrón/hueco foto-producidos que puede afectar a la eficiencia fotocatalítica. [60, 61] Estos pares participan en las reacciones redox con las moléculas orgánicas adsorbidas y oxígeno molecular reactivo [62]. En la Bc los electrones foto-generados se acumulan en superficie del TiO_2 , los cuales reaccionan con moléculas de oxígeno para generar especies reactivas de oxígeno (aniones radicales súper-óxido O_2^-) y radicales hidroxilo (HO^\bullet) con las moléculas de agua. Mientras que en la Bv los huecos generados reaccionan con iones hidroxilo (HO^-) para producir radicales hidroxilo (HO^\bullet). Estos radicales foto-generados son los responsables de la actividad fotocatalítica del TiO_2 [63].

2.2.1.- Rutas de síntesis de TiO_2 .

Se encuentran diversos métodos por los cuales se puede obtener TiO_2 , dentro de los cuales generalmente encontramos las rutas bottom-up, puesto que se parte de sales de titanio como lo es el tetraisopropóxido de titanio o butóxido de titanio. Estos se pueden subdividir en tres técnicas: fase sólida, fase gaseosa y fase líquida.

2.2.1.1.- Fase sólida.

Esta técnica generalmente es usada en la industria, en la cual parten de materia bruta, intermediarios para manufacturar nanopartículas de TiO_2 . Este proceso es sencillo y facilidad de producción en masa para la industria, sin embargo, presenta varias desventajas como un alto consumo de energía, la obtención de partículas largas y también genera impurezas [64, 65]. Abbas et al. emplearon esta técnica para elaborar un nanocompuesto TiO_2 dopado con Cu para estudiar su morfología

superficial, tamaño, dureza, conductividad térmica para un pellet del nanomaterial. Determinando una agregación por parte de TiO_2 la cual disminuía conforme aumentaba el dopante [66].

2.2.1.2.- Fase gaseosa.

Consiste en la formación de las nanopartículas por la condensación de deposición de la materia bruta ya sea en fase gaseosa. Esta técnica se divide en dos tipos: física (de materia bruta en fase sólida a fase líquida) o química (materia bruta en fase gaseosa); esto nos permite obtener nanopartículas de alta pureza, de pequeño tamaño y bien dispersas [67, 68]. Wang et al. [69] emplearon la oxidación de la fase gaseosa para obtener nanopartículas de TiO_2 utilizando TiCl_4 en un reactor para analizar la influencia de la temperatura, tiempo de reacción y el flujo de tolueno. Determinando que el uso de prolongados tiempos y tasas de flujo altas obtienen nanopartículas alargadas, sin embargo, lograron controlar el tamaño con la adición de KCl.

2.2.1.3.- Fase líquida.

Dentro de este método podemos encontrar las técnicas por sol-gel, precipitación en fase líquida, síntesis hidrotérmica y microemulsión. Como principal atributo se realizan en un medio acuoso o con el uso de un solvente como los alcoholes.

2.2.1.3.1.- Sol-gel.

Se utiliza principalmente titanatos orgánicos para realizar la hidrólisis y las condiciones son controladas por agitación y adición de algún inhibidor ácido para formar el sol. El sol después se convierte en un gel mediante envejecimiento del cual se obtiene un polvo de TiO_2 . Esta técnica nos permite obtener muestras cristalinas, de pequeño tamaño y altamente puras con el uso de equipamiento simple [70, 71].

2.2.1.3.2.- Precipitación.

Involucra el uso de una sal inorgánica de titanio que reaccionará con un agente precipitante y así obtener el precipitado que será calcinado a determinada temperatura (depende de la fase deseada) para producir TiO_2 [72].

2.2.1.3.3.- Síntesis hidrotérmal.

Consiste en el uso de una autoclave, creando un ambiente de reacción a alta temperatura y presión, conteniendo una solución acuosa como medio de reacción para la solubilización y re-cristalización de los materiales. La ventaja de esta técnica es su fácil preparación, bajo costo y equipo simple; obteniendo nanopartículas con un estrecho rango de tamaños. Sin embargo, debido a las temperaturas y presiones altas es necesario tener especial cuidado [73].

2.2.1.3.4.- Microemulsión.

En esta técnica se emplean emulsificadores, moléculas orgánicas ligeramente polares y alcoholes para producir una emulsión inmiscible, esto a su vez genera un tipo látex que contendrá TiO_2 amorfo. Seguido de estos procesos se realiza una calcinación a determinada temperatura para obtener así las nanopartículas de TiO_2 . Estas microemulsiones pueden llevarse a cabo en agua o aceite, no requieren calor, se emplea equipo simple y las partículas son controlables. Las desventajas de este método es la estabilidad de la microemulsión la cual es difícil de controlar y el material obtenido requiere lavados con solventes orgánicos. Mediante esta técnica se obtienen nanopartículas esféricas o cuasi-esféricas debido al uso de surfactantes que evitan la aglomeración a temperaturas elevadas [74].

2.3.- Nanocompuestos TiO₂/CQD.

La modificación de la superficie en nanopartículas brinda otro tipo de propiedades como la mejora en la excitación y emisión por el bloqueo en la recombinación de pares electrón/hueco no radiativos en los defectos superficiales (trampas) presentes en la superficie de la nanopartícula, incrementar la fotoestabilidad del semiconductor [75], crear nuevas trampas en la superficie produciendo nuevas bandas de emisión e incrementar la eficiencia y selectividad en los procesos fotocatalíticos que se llevan a cabo en la superficie.

Mahmood et al. [76] propusieron un mecanismo de fotocatalisis para el nanocompuesto TiO₂/CQD, en el cual los CQD adsorbidos en la superficie del TiO₂ facilitan una fuerte hibridación entre la Bc de la titania y los electrones π de los anillos aromáticos presentes en la red del CQD, esto aumenta absorción de luz. Esta adición de CQD reduce el ancho de banda del nanocompuesto, obteniendo una menor en comparación con TiO₂ puro, por la generación de nuevos estados de energía. Dichos nuevos estados de energía en conjunto con la Bc actúan como “almacenes” de electrones foto-inducidos, mejorando la separación de cargas.

Bajo la influencia de la radiación en la región ultravioleta los electrones de la Bv son excitados hacia la Bc del TiO₂ creando un hueco en la Bv este proceso genera el par electrón/hueco el cual se puede recombinar fácilmente (en caso de ser TiO₂ puro). Cuando el CQD está en contacto con la superficie de TiO₂ permite la correcta separación y estabilización de las cargas foto-generadas, además de evitar la recombinación del par electrón/hueco. Estos electrones foto-generados se transportan a la superficie del CQD y moverse libremente en su red, a su vez estos electrones reaccionan con agua y oxígeno para formar los radicales hidroxilo que oxidarán al colorante orgánico. Ahora, los huecos generados en la Bv del TiO₂ actúan como generadores de radicales hidroxilo al reaccionar con agua y/o hidróxido y así oxidar el colorante orgánico [77, 78]. Como se muestra en la Figura 2.3.

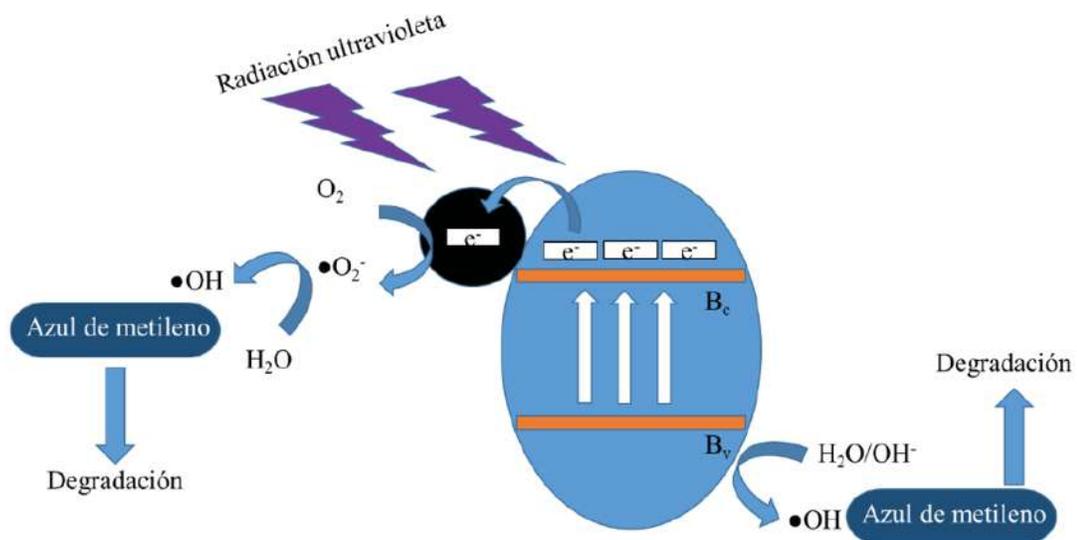


Figura 2.3.- Mecanismo de fotodegradación del azul de metileno mediante TiO_2/CQD [77, 78].

B) DISCUSIÓN DEL ESTADO ACTUAL.

2.4.- Puntos cuánticos de carbono (CQD) por síntesis hidrotérmal empleando fuentes orgánicas de carbono.

Tao Shen y col. [79] emplearon síntesis individuales de carbonización por hidrotérmal para obtener CQD a partir de ácido cítrico o glucosa como fuentes de carbono, en su metodología disolvieron en agua desionizada, ácido cítrico o glucosa bajo agitación para ser transferida a una autoclave y sometida a $170\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Después la muestra fue concentrada dentro de un horno de secado a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El material se filtró empleando una membrana de $0.22\text{ }\mu\text{m}$ para eliminar residuos orgánicos y finalmente por diálisis, utilizando agua desionizada y una membrana 3500 MWCO durante 108 h.

Combinaron los CQD con P25 (nanopartículas de TiO_2 comerciales), donde dispersaron P25 en una solución ácida con los CQD. Esta solución fue mezclada por 6 h, transferida a una autoclave y sometida a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Las muestras las recuperaron por centrifugación y lavados. Emplearon etiquetas como CQD-CA/P25 y CQD-G/P25, y caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopio electrónico de transmisión (MET), y actividad fotocatalítica en la

degradación de fenol bajo una radiación ultravioleta visible (UV-vis) con una longitud de onda de 254 nm.

De acuerdo con sus resultados de MET, analizando CQD-CA y CQD-G obtienen nanopartículas uniformes esféricas, una baja distribución de tamaños y sin agregados. Demuestran una diferencia única en los tamaños obtenidos siendo de 2-4 nm para CQD-CA y 3-6 nm para CQD-G. Para sus análisis DRX en la Figura 2.4 emplearon las muestras P25, CQD-CA/P25 y CQD-G/P25. Todas las muestras presentan una mezcla de fases correspondientes a P25 que son anatasa y rutilo. En el difractograma no se distinguen señales correspondientes a los CQD debido a la baja presencia de estos, esto indica que la presencia de CQD no alteran la estructura cristalina ni el tamaño de partícula para P25.

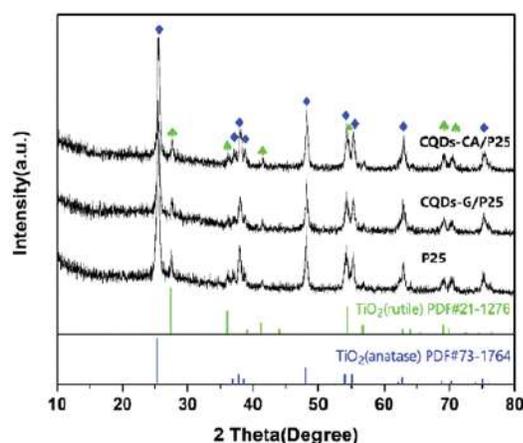


Figura 2.4.- Patrones DRX de las muestras P25, CQD-CA/P25 y CQD-G/P25 [79].

Ambas imágenes de MET en alta resolución de las muestras en la Figura 2.5 presentan planos cristalinos (100) correspondientes al carbón grafitico con un espaciado de 0.21 nm en la red. Tao Shen y col. [79] establecen la exitosa obtención de CQD de alta cristalinidad mediante carbonización hidrotérmal.

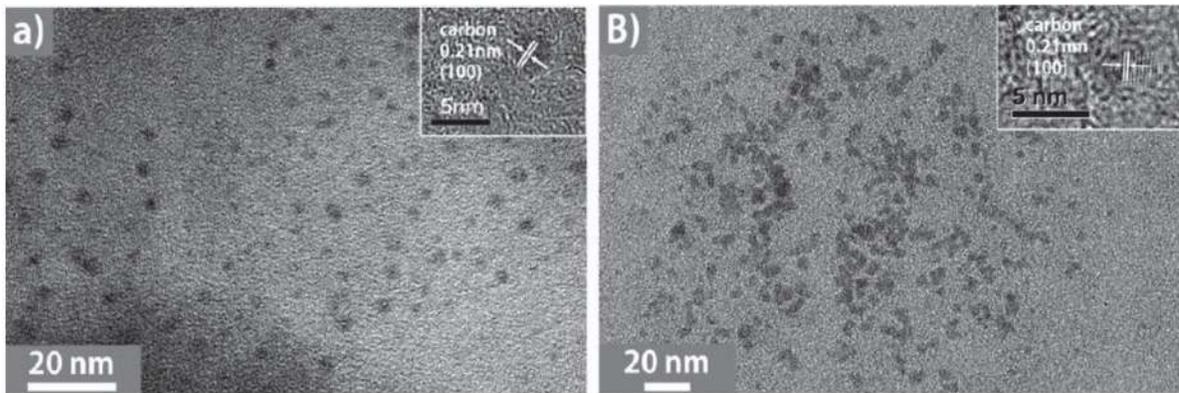


Figura 2.5.- Micrografías por MET en alta resolución de los CQD [79].

El análisis de la eficiencia fotocatalítica de las muestras se basó en la fotodegradación de fenol en solución acuosa bajo irradiación de luz UV. Realizaron ensayos para lograr un equilibrio en adsorción/desorción en un ambiente oscuro donde indicaron que el espécimen P25 no mostró una adsorción del fenol, sin embargo, cuando se tiene la presencia de CQD el fenol es adsorbido, lo que indica una mejora fotocatalítica debido a la presencia de CQD, en comparación con P25 puro, esto debido a que los CQDs promueven la separación de los pares electrón/hueco, promoviendo la actividad fotocatalítica. Para ambos compósitos que presentan CQDs, CQD-G/P25 se muestra una mejor actividad fotocatalítica en comparación con CQD-CA/P25 en la Figura 2.6, logrando una tasa de degradación aproximada de 99% después de 6 h bajo la irradiación UV.

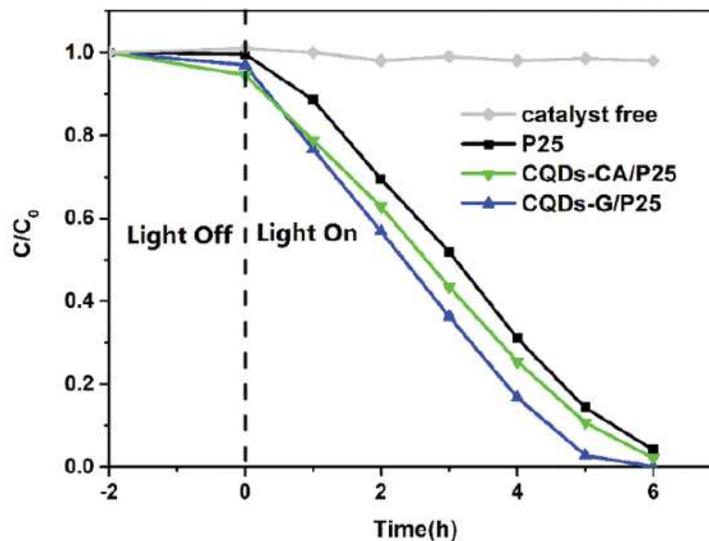


Figura 2.6.- Degradación fotocatalítica de fenol bajo irradiación UV para P25, CQD-CA/P25 y CQD-G/P25 [79].

Como conclusiones, empleando cualquier fuente de carbono utilizada en la investigación se pueden obtener CQD de forma esférica y uniforme con pequeño rango de tamaños, siendo glucosa la que obtiene mejores resultados. Además de que ambos materiales incrementan la eficiencia fotocatalítica de P25.

Karthikeyan y col. [80] sintetizaron de manera natural CQD por el método hidrotérmal utilizando Pomelo (*Citrus maxima* o *Citrus grandis*) el cual es un fruto empleado en la preparación de postres o jugos naturales. Para la síntesis, después de adquirir el fruto, se eliminó su cáscara quedando solo la pulpa, esta fue triturada en un mortero y el extracto se centrifugó para después pasar el sobrenadante por una filtración lenta empleando un filtro de papel. Posteriormente, el jugo se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y calentado en un horno a temperatura constante durante 7 h a 200 °C. Durante el proceso hidrotérmal el extracto de Pomelo sufre una deshidratación, polimerización y carbonización entre las moléculas orgánicas. Obtuvieron una solución café oscura la cual fue centrifugada a 12,000 rpm durante 30 min para obtener los puntos cuánticos, adicionalmente emplearon una ruta similar para obtener CQD dopados con nitrógeno, solo que antes del proceso hidrotérmal adicionaron bicarbonato de amonio. Las muestras fueron etiquetadas como UCQD y NCQD referente a los CQD sin dopar y dopados con nitrógeno, respectivamente. Para la caracterización de sus muestras emplearon DRX, Uv-vis, FTIR, y MET en alta resolución.

Con sus resultados de DRX determinaron que los patrones de UCQD y NCQD que se muestran en la Figura 2.7a) y b), muestran picos intensos de difracción en 22.4° para UCQD, en 12.6 y 28.2° para NCQD esto debido a su naturaleza amorfa.

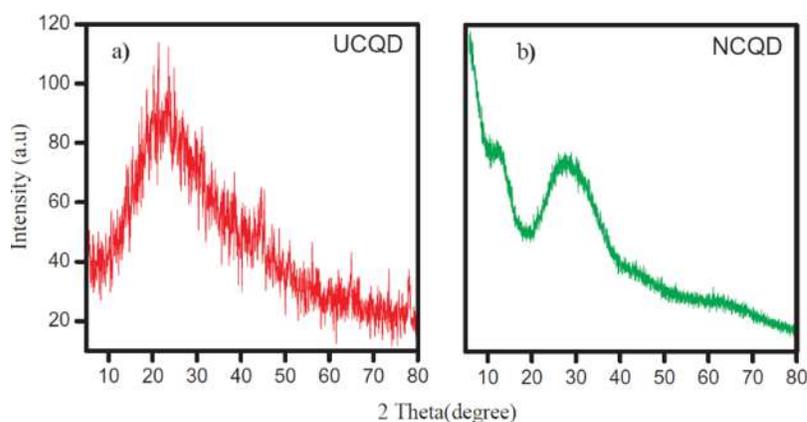


Figura 2.7.- Patrones DRX para a) UCQD y b) NCQD [80].

Los resultados de MET revelan un tamaño aproximado de 3 nm para el caso de UCQD en la Figura 2.8a), esto mediante un análisis estadístico para 50 nanopartículas que se puede ver en la Figura 2.8b) y c) mediante un histograma de acuerdo con la distribución Gaussiana. Para el caso de NCQD mostrado en la Figura 2.8d) con un tamaño promedio de partícula de 70 nm determinado de la misma manera (distribución Gaussiana).

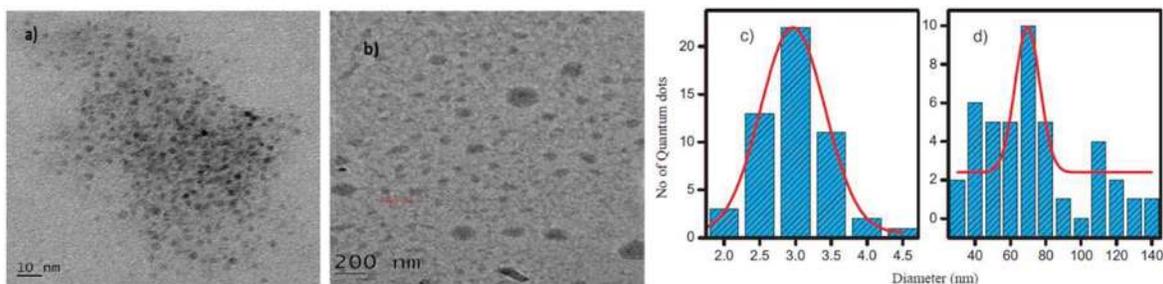


Figura 2.8.- Micrografías por MET a) UCQD, b) NCQD y distribuciones de tamaño de partículas para c) UCQD y d) NCQD [80].

Los resultados de absorbancia para Uv-vis se muestran en la Figura 2.9a) donde los espectros de absorción para UCQD exhiben dos bandas de absorción, una en 225 nm que puede ser atribuida a las transiciones $\pi-\pi^*$ con los enlaces C=N, el segundo en 284 nm atribuido a las transiciones $\pi-\pi^*$ con los enlaces C=C. El espectro de absorción para NCQD muestra una banda en 270 nm que se atribuye a la transición de $n-\pi^*$ con el enlace C=O. Además, los espectros obtenidos mediante FTIR para el estudio de la presencia de grupos funcionales y la estructura superficial para UCQD se muestran en la Figura 2.9b), la banda de absorción presente en 3300 cm^{-1} es asociada a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H y representa a un gran número de grupos hidroxilo en la superficie de los CQD. La banda característica en 1637 cm^{-1} es atribuida a la vibración de flexión C=O, mostrando la presencia del grupo carboxilo. NCQD muestra los mismos espectros y sin deslizamientos obtenidos para UCQD.

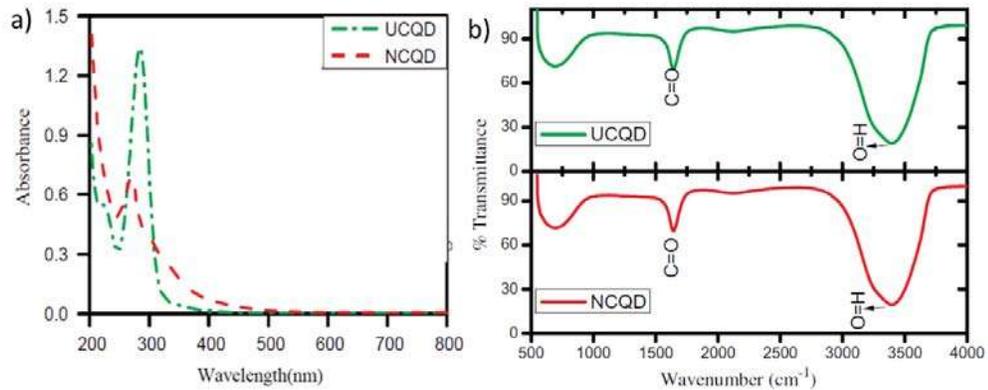


Figura 2.9.- a) Espectros de absorción Uv-vis para UCQD y NCQD y b) espectros FTIR de UCQD y NCQD [80].

La evaluación fotocatalítica observada en la Figura 2.10a) y b) se demostró bajo el monitoreo de la degradación de azul de metileno (MB) en solución acuosa bajo radiación de luz blanca y luz solar. La mezcla de MB y CQD fue puesta en agitación constante en oscuridad durante 20 min y después expuesta a luz blanca con una lámpara fluorescente durante 90 min, se colectaron muestras cada 10 min. Se realizó el mismo proceso para la muestra expuesta a luz solar en un horario de 12:00 pm a 2:00 pm. La eficiencia en la degradación se analizó mediante un espectrómetro Uv-vis. La Figura 2.10c) y d) muestra la degradación de MB. Se observa que ambos CQD tienen una degradación fotocatalítica muy similar, sin embargo, NCQD es un poco más eficiente que UCQD dado que los grupos funcionales superficiales ayudan a la transferencia de electrones y huecos fotogenerados así como en sus eficiencias de salida.

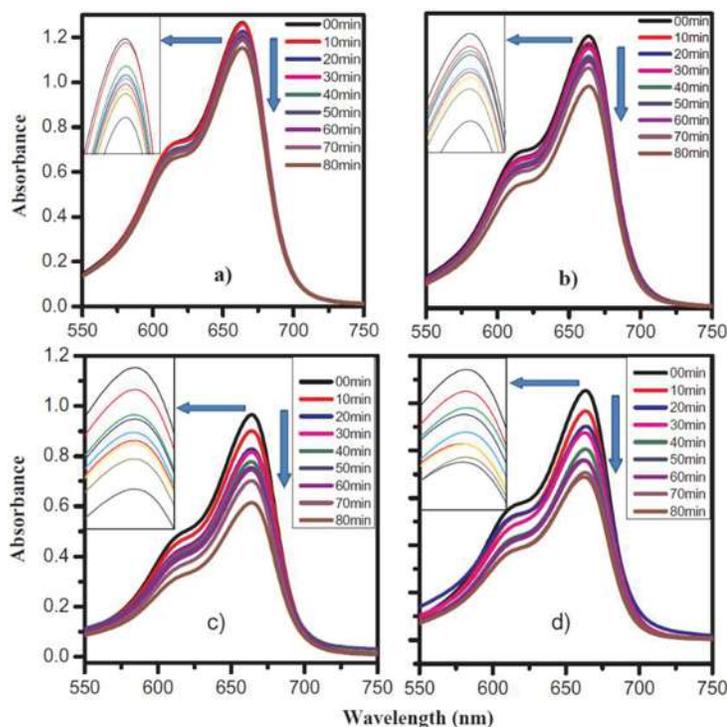


Figura 2.10.- Espectros de Uv-vis por la degradación de MB bajo radiación de luz blanca a) UCQD, b) NCQD y bajo radiación de luz solar para c) UCQD y d) NCQD [80].

Se concluye que los CQD sintetizados presentan una buena captación de luz solar y la propiedad de transferencia de electrones fotogenerados, lo que destaca a los CQD en aplicaciones fotocatalíticas, además de una buena degradación de MB bajo luz solar.

2.5.- Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) por síntesis hidrotérmal.

Chattopadhyay y col. [81] sintetizaron nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa mediante la técnica hidrotérmal empleando etanol como solvente principal de la reacción, también emplearon una solución de urea y acetilacetona. En un inicio todo fue mezclado bajo agitación a temperatura ambiente para después pasar la reacción a una autoclave a 150 °C durante 18 h. El producto fue lavado utilizando agua desionizada y etanol, una vez lavada la muestra la sometieron a un secado. Estudiaron su capacidad fotocatalítica degradando varios colorantes orgánicos (naranja II, naranja de metilo y rodamina B).

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) analizaron morfológica y estructuralmente su muestra, en las que observaron un tamaño pequeño de partícula y con una distribución uniforme, también utilizaron MET en alta resolución para un análisis más profundo sobre la muestra en las Figuras 2.11a)-d). Sus resultados se analizaron por difracción de rayos X (DRX) y obtuvieron picos distintivos de TiO_2 en su fase anatasa, además de otras señales no características de esta fase, esto se presenta en la Figura 2.11 e).

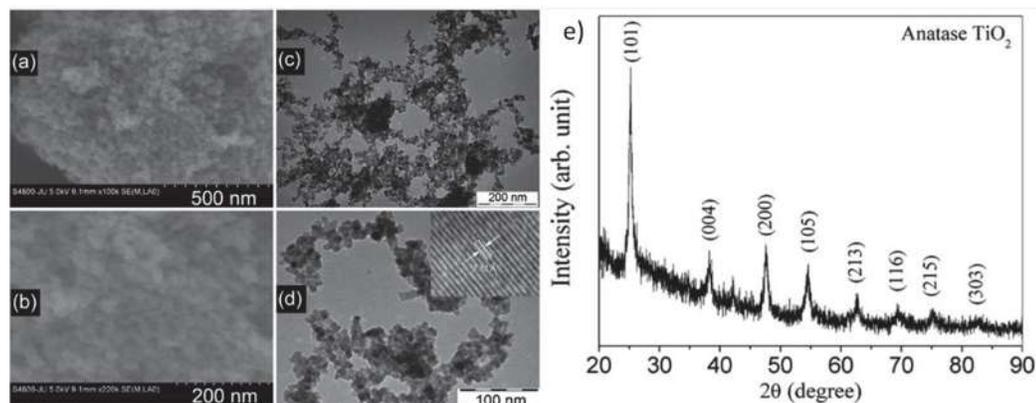


Figura 2.11.- a) y b) son micrografías por MEB, mientras que c) y d) son micrografías por MET a distintas magnificaciones de la muestra de nanopartículas de TiO_2 y e) patrón DRX de las nanopartículas de TiO_2 en su fase anatasa [81].

Con ayuda de un análisis por Uv – vis y utilizando agua como solvente para los polvos obtenidos se realizaron los estudios de transmitancia. El espectro observado entre 300 y 400 nm determina una buena cristalinidad de la muestra sintetizada. De acuerdo con los autores, el band gap fue calculado con la absorción fundamental, correspondiente a la excitación del electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción obteniendo así valores indirectos de 3.09 eV y directos de 3.74 eV en la Figura 2.12a) y b).

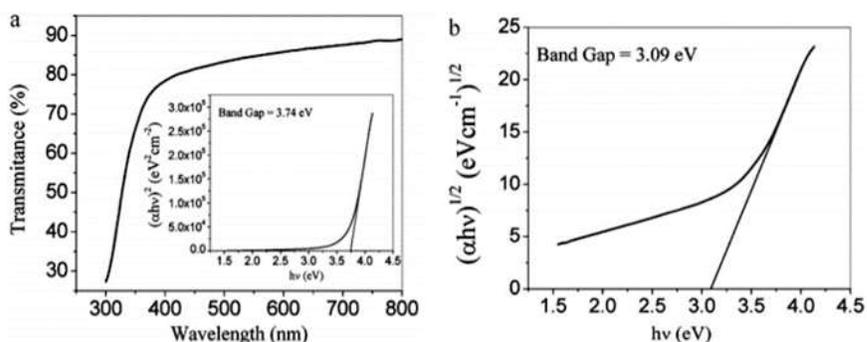


Figura 2.12.- a) espectro de transmitancia óptica de la muestra preparada y valor del band gap directo, y b) valor del band gap indirecto de nanopartículas de TiO₂ [81].

La actividad fotocatalítica de la titania obtenida por los autores fue medida mediante la degradación de varios colorantes orgánicos a diferentes tiempos (0, 3, 5, 10, 15 y 20 min) y también midiendo el espectro de absorción de cada intervalo. De acuerdo con sus resultados, existe una evidente diferencia entre la actividad fotocatalítica frente a los 3 diferentes colorantes orgánicos, siendo más activo con el naranja II y menor con rodamina B, como se muestra en las Figura 2.13a)-f) junto con sus fotografías ilustrativas del proceso respectivamente.

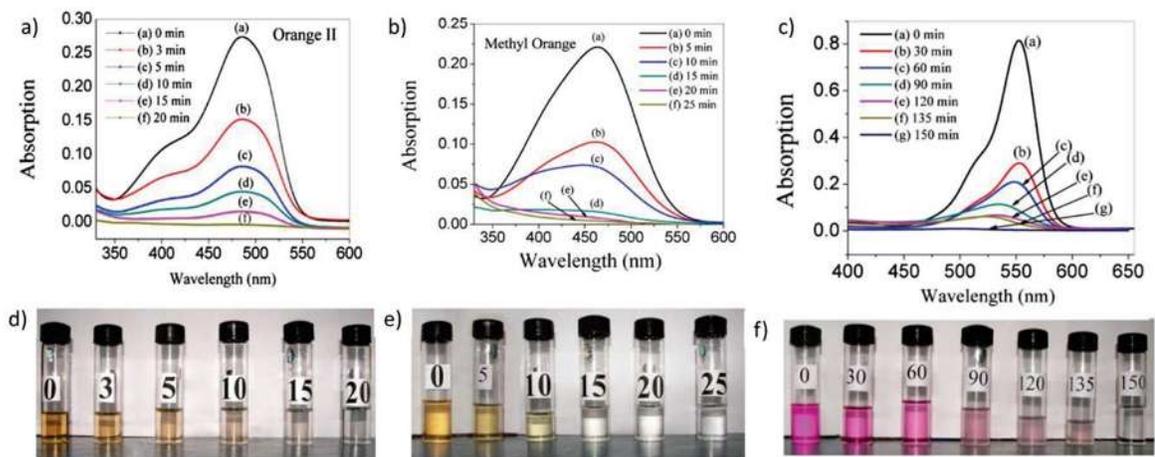


Figura 2.13.- Espectros UV – vis de los análisis de degradación para a) naranja II, b) naranja de metilo y c) rodamina B, así como sus fotografías del proceso para d) naranja II, e) naranja de metilo y f) rodamina B. [81].

Comprobaron la obtención de TiO₂ en fase anatasa con tamaño promedio de 12 nm utilizando un método de síntesis simple a 150 °C, la cual no presenta impureza en su fase y con una buena

cristalinidad. Adicionalmente, reportan una excelente degradación de los colorantes sometidos a fotodegradación, en comparación con reportes actuales.

Mari-Ann y col. [82] obtuvieron nanopartículas de TiO_2 mediante síntesis hidrotermal de un solo paso empleando agentes salinos de acoplamiento 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), 3- (2-aminoetilamino) propildimetoximetilsilano (AEAPS) y n-deciltriethoxisilano (DTES) los cuales se unen covalentemente a la superficie de las nanopartículas promoviendo o limitando su crecimiento. Utilizando DTES obtienen nanopartículas esféricas (9 nm promedio) con un pequeño margen de tamaño gracias a la adsorción específica del agente salino. Mientras que con los otros dos se obtuvo un crecimiento orientado formando nanopartículas con forma de rodillo. Para la obtención de sus nanopartículas, mezclan tetraisopropóxido de titanio con agua destilada para el proceso de hidrólisis, añadiendo inicialmente los agentes salinos de acoplamiento, para después pasarlos a la autoclave con un tratamiento térmico durante 2 h a 200 °C. Los productos se lavaron con centrifugado y agua destilada y los secaron durante 12 h a 100 °C. Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como TiO_2 – APTES, TiO_2 – AEAPS y TiO_2 – DTES.

Mediante imágenes de MET en alta resolución, demostraron que las nanopartículas de TiO_2 , en sus fases anatasa y brookita nuclean como nanopartículas monocristalinas representadas en la Figura 2.14a). Mientras que los patrones de difracción muestran fases anatasa y brookita para la muestra de TiO_2 en la Figura 2.14b) y c), para el caso de la muestra TiO_2 – APTES, obtienen únicamente fase anatasa en la Figura 2.14d). Con los análisis por DRX determinaron que se obtuvo la fase anatasa impurificada con la fase brookita (25 % en peso) para las muestras de TiO_2 y TiO_2 – DTES con tamaños de cristalita entre 4.7 y 9.1 nm, respectivamente en la Figura 2.14e).

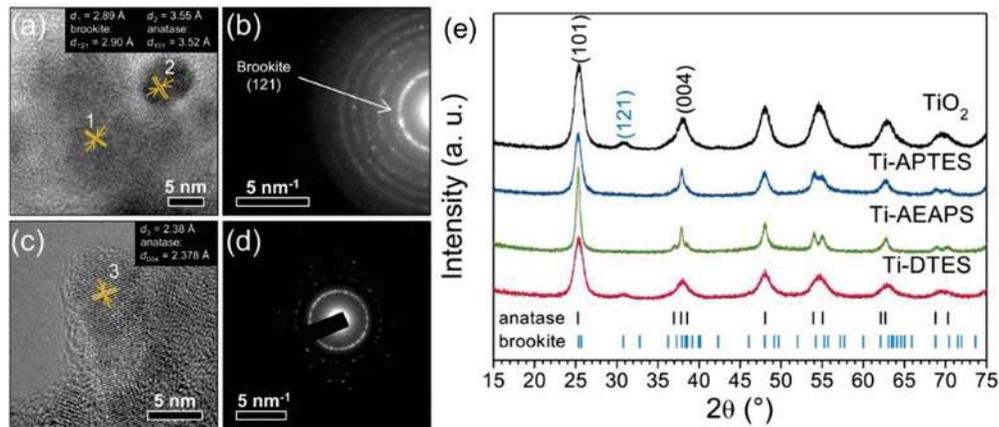


Figura 2.14.- a) Micrografías por MET en alta resolución, que muestran dos nanopartículas brookita (1) y de anatasa (2), y b) patrón de difracción de electrones de TiO_2 puro, c) imagen de MET en alta resolución, de una nanopartícula con forma de rodillo y d) patrón de difracción de electrones de TiO_2 – APTES, e) análisis DRX de las muestras [82].

En la Figura 2.15 se muestran imágenes de MEB de las nanopartículas de TiO_2 puras, así como las funcionalizadas con agentes salinos. Para el caso de las muestras TiO_2 puro y TiO_2 – DTES, se presentan nanopartículas esféricas las cuales tienen un tamaño promedio de 9 nm y no presentan porosidad en las Figuras 2.15a) y b), mientras que para las muestras TiO_2 – APTES y TiO_2 – AEAPS se presentan nanopartículas en forma de rodillos como se observa en la Figura 2.15c) y d) las cuales obtienen esta forma por crecimiento orientado. Para el caso de los análisis FTIR en los espectros correspondientes de TiO_2 puro, no se encuentran bandas para el solvente, lo que es un indicativo de la correcta solubilidad del precursor y alta pureza de las nanopartículas. Mientras que en las muestras funcionalizadas, se encuentran bandas correspondientes a enlaces Si – O – Si (1020 y 1120 cm^{-1}) y de enlaces Ti – O – Si en 910 cm^{-1} confirmando el mecanismo de condensación en la reacción de los compósitos salinos y enlaces covalentes en la superficie de las nanopartículas, ver Figura 2.15e)

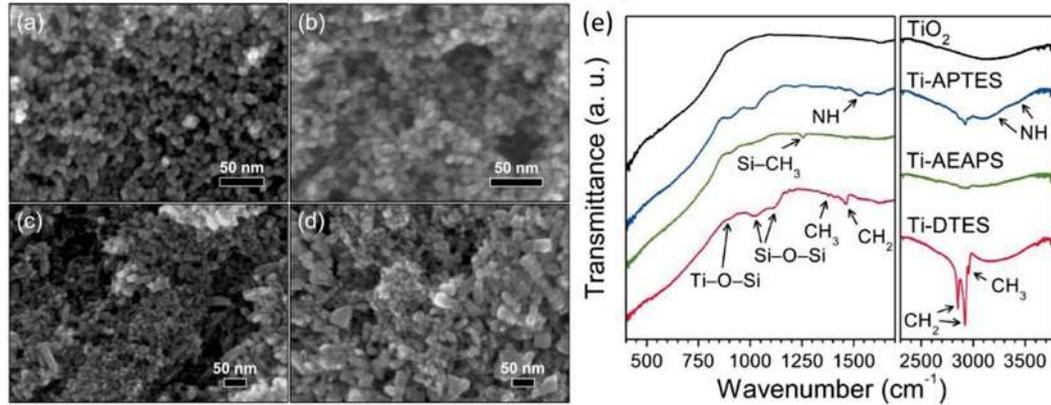


Figura 2.15.- Micrografías por MEB de a) nanopartículas puras de TiO_2 y de nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con b) DTES, c) APTES y d) AEAPS, e) análisis por FTIR [82].

El grado de orden para CH_2 es calculado cualitativamente comparando los modos de estiramiento del CH_2 en estados cristalinos (altamente orientados) y líquidos (altamente desorientados). En la muestra $\text{TiO}_2 - \text{DTES}$ los modos de estiramiento CH_2 en 2852 y 2921 cm^{-1} indican monocapas orgánicas bien ordenadas. Sin embargo, las imágenes de MET en alta resolución, no muestran evidencias de monocapas orgánicas, confirmando su naturaleza nanométrica.

2.6.- Nanocompuestos nanoparticulados TiO_2/CQD .

Liu y col. [83] sintetizaron un nanocompuesto TiO_2/CQD empleando brea del alquitrán de hulla como fuente de carbono (CTP, Coar Tal Pitch), el cual es un buen subproducto aislado proveniente de la industria del coque y el cual puede considerarse como fuente natural y su estructura es similar al de los CQDs. Su estructura consiste en un núcleo de hidrocarburo aromático policíclico y cadenas laterales de alquilo. La metodología experimental emplea distintos compuestos: CTP previamente calentado a $360 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar compuestos ligeros, dimetilformamida (DMF), etanol absoluto, membranas microporosas ($0.22 \text{ }\mu\text{m}$), nanopartículas de TiO_2 (P25), rodamina B, oxalato de amonio, alcohol isopropílico, p-benzoquinona y agua desionizada.

El CTP fue disperso en DMF y los residuos insolubles fueron removidos con la membrana ($0.22 \text{ }\mu\text{m}$), después adicionaron P25. La mezcla fue sonicada para después ser transferida a una autoclave a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Después de ser enfriada a temperatura ambiente, fue lavada con filtración y

centrifugación. La muestra resultante se sometió a 80 °C durante 12 h para ser secada y etiquetada como CTP/TiO₂ – 5. Realizaron otras cuatro muestras nombradas como CTP/TiO₂ – 1, CTP/TiO₂ – 3, CTP/TiO₂ – 7 variando las cantidades de CTP (5 a 35 mg) y CTP en ausencia de P25.

El tamaño y morfología del CTP es observado por MET y alta resolución como se muestra en las Figuras 2.16a) y b). Teniendo en cuenta que analizaron 100 partículas aleatorias, obtuvieron un rango de tamaños aproximadamente de 5.17 nm en la Figura 2.16c). En las imágenes de MET en alta resolución indicaron que las características morfológicas y microestructurales de las nanopartículas de CTP son similares al de los CQD. Para las imágenes del nanocompuesto CTP/TiO₂ con 5 % en peso de CTP se muestran en las Figuras 2.16d) y e). Se observa una buena dispersión sobre las nanopartículas de TiO₂, en donde los planos (100) son asignados a los planos del grafito (CTP), (110) para los planos rutilo en TiO₂ y (101) para la anatasa en TiO₂. Los mapeos elementales (EDS) comprueban la exitosa dispersión de CTP sobre TiO₂ mostrados en las Figuras 2.16f)-i).

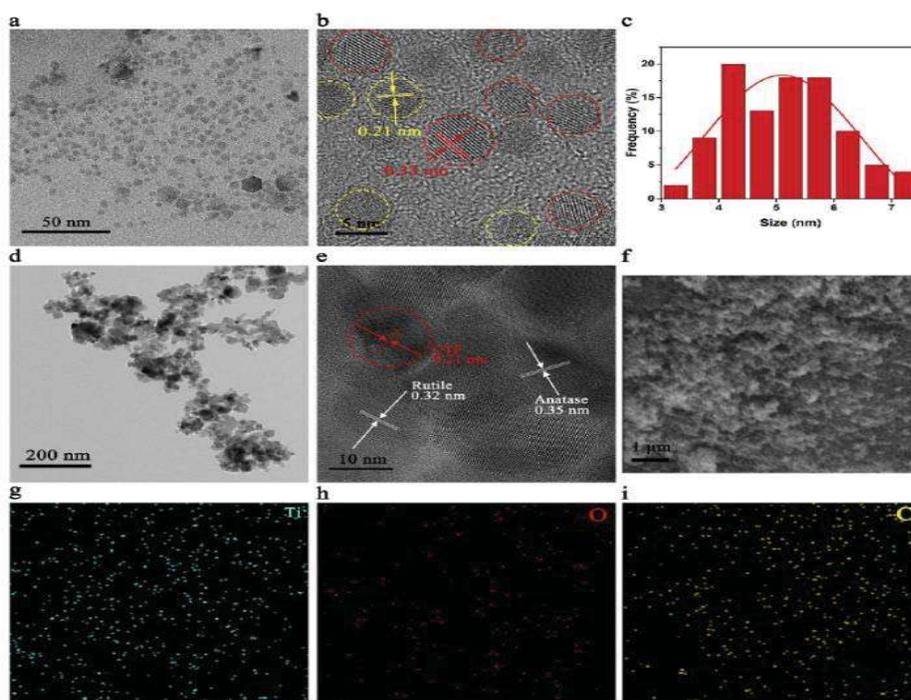


Figura 2.16.- a) Micrografía por MET, b) micrografía por MET en alta resolución y c) distribución de tamaño para CTP. Mientras que para el nanocompuesto CTP/TiO₂ – 5 d) micrografía por MET, e) micrografía por MET en alta resolución e imágenes f), g), h) e i) para los análisis EDS del mismo nanocompuesto [83].

Los patrones de DRX obtenidos de las muestras son mostrados en la Figura 2.17a), para el CTP se encuentra un pico ancho y débil aproximadamente en $2\theta = 16 - 34^\circ$ indicando el apilamiento de la capa aromática. En los nanocompuestos se observan picos en $25.30, 37.88, 48.05, 53.95$ y 55.15° los cuales corresponden a los picos característicos de la fase anatasa (JCPDS 21 – 1272) mientras que los picos en $27.46, 36.11$ y 41.27° corresponden a la fase rutilo (JCPDS 21 – 1276). Todos los nanocompuestos CTP/TiO₂ muestran un patrón DRX muy similar, por lo que la adición de CTP no altera la fase de TiO₂ puro. No se detectan señales características del CTP en los nanocompuestos, esto puede ser atribuido a la pequeña cantidad utilizada, la alta dispersión y su baja cristalinidad. Las imágenes de espectroscopía infrarroja Raman del CTP y el nanocompuesto CTP/TiO₂ – 5 se muestran en la Figura 2.17b), mostrando dos picos característicos en 1365 cm^{-1} correspondiendo a la banda de desorden estructural (banda D) y en 1588 cm^{-1} correspondiente a banda de vibraciones cristalinas del plano sp^2 (banda G) estas bandas están presentes en ambas muestras y esto confirma la presencia de CTP en CTP/TiO₂.

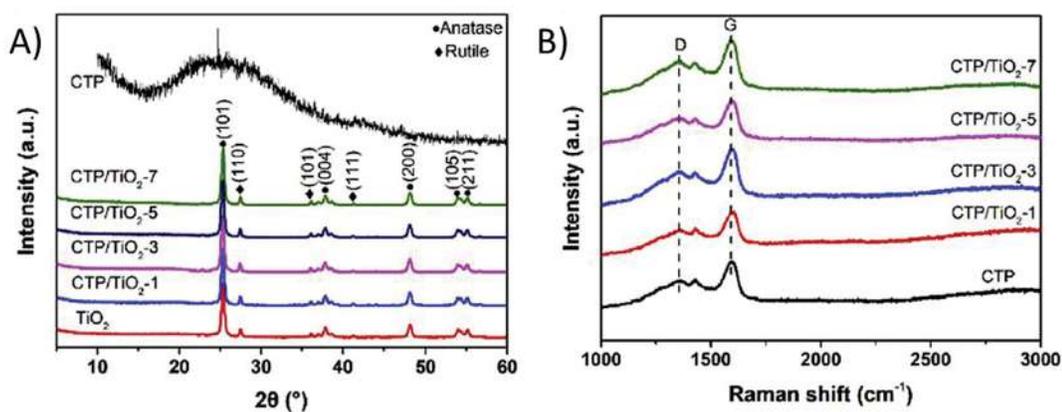


Figura 2.17.- A) difractogramas DRX de CTP, TiO₂ y CTP/TiO₂ a distintas concentraciones de CTP, B) espectro Raman de CTP y CTP/TiO₂ a distintas concentraciones [83].

Adicionalmente los espectros FTIR mostrados a continuación, señalan la existencia de vibraciones correspondientes a enlaces aromáticos H – C sp^2 (740 cm^{-1}), C – O (1026 cm^{-1}), C = C (1601 cm^{-1}) y OH (3420 cm^{-1}) para el CTP en la Figura 2.18a). Los modos de vibración de titania en TiO₂ y CTP/TiO₂ en la región $600 - 640\text{ cm}^{-1}$ son correspondientes a enlaces Ti – O y O – Ti – O, mientras que los picos en $1620 - 1640\text{ cm}^{-1}$ y $3420 - 3450\text{ cm}^{-1}$ corresponden a agua adsorbida/OH en TiO₂, mostrado en la Figura 2.18b). El pico presente en CTP/TiO₂ a 1401 cm^{-1} corresponde al enlace O – Ti – O del TiO₂, en 1562 cm^{-1} a las vibraciones reticulares del enlace C = C, además de tener una

nueva vibración en 1052 cm^{-1} asociado al enlace C – O y una banda de absorción por debajo de 1000 cm^{-1} desplazándose a mayores longitudes de onda lo que indica la formación de enlaces Ti – O – C para el CTP como se muestra en la Figura 2.18c).

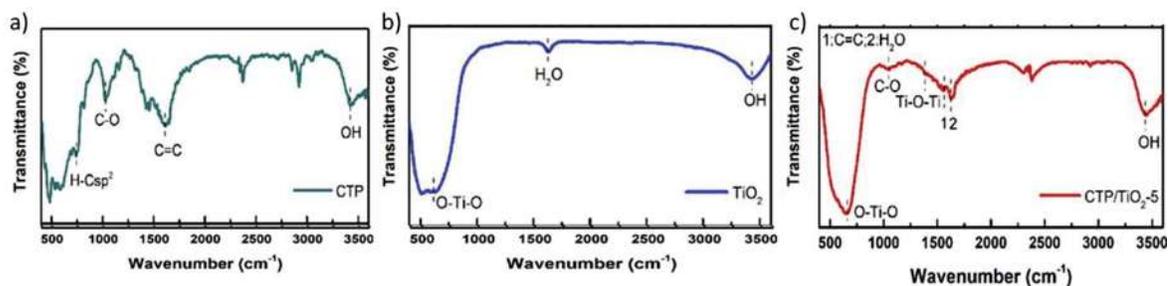


Figura 2.18.- Espectros FTIR de a) CTP, b) TiO_2 y c) nanocompuesto CTP/ $\text{TiO}_2 - 5$ [83].

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 y los compósitos CTP/ TiO_2 se sometieron a radiación de luz visible empleando rodamina B como colorante, ver Figura 2.19. Las suspensiones fueron mezcladas en oscuridad durante 1 h para poder lograr un equilibrio adsorción/desorción. Las muestras CTP, TiO_2 , CTP/ $\text{TiO}_2 - 1$, CTP/ $\text{TiO}_2 - 3$, CTP/ $\text{TiO}_2 - 5$, y CTP/ $\text{TiO}_2 - 7$ adsorbieron 0.2, 1.3, 11.8, 14.6, 19.1 y 17.4% del colorante respectivamente, y realizaron una muestra solo con el colorante en solución. La misma figura muestra los resultados en la degradación del colorante a exposición de luz visible, después de 6 h en exposición, sólo el 4% de colorante se degradó para la muestra sin fotocatalizadores. Los materiales puros (TiO_2 y CTP) degradaron menos del 10%, en el caso de los nanocompósitos, mientras se aumentaba la concentración de CTP del 1% al 5%, la eficiencia de degradación aumentó, desde 41% a 91.1%, sin embargo, cuando se aumentó un 7% la concentración de CTP la eficiencia se redujo, esto puede ser atribuido a una capa de CTP más gruesa o agregados que estén en contacto directo. Además, de que CTP también absorbe luz visible, produciendo una competencia entre el TiO_2 y CTP.

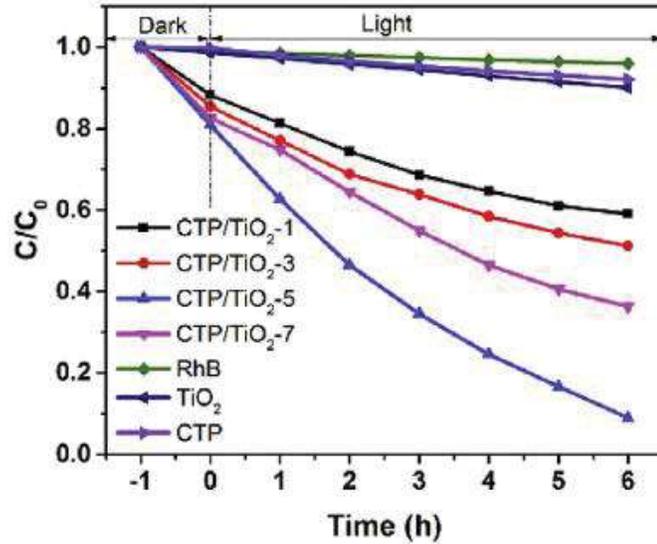


Figura 2.19.- Actividad fotocatalítica para cada fotocatalizador en la degradación de rodamina B bajo radiación de luz visible [83].

Kumar y col. [84] realizaron un nanocompósito CQD/TiO₂ por vía descomposición solvotermal. Como reactivos emplearon polietilenglicol (PEG-400), titanato de tetrabutilo (TBT), hidróxido de sodio (NaOH), dióxido de titanio P25 (TiO₂-P25), etanol (C₂H₆O) y azul de metileno (MB). Además, caracterizaron las muestras mediante FT-IR empleando KBr en una relación 1:1 para crear las pastillas, espectro Uv – vis, estudios de fotoluminiscencia, MET, MEB y DRX.

Para la obtención de TiO₂, mezclaron homogéneamente NaOH concentrado, PEG-400 y TBT, después la mezcla fue sonificada por 30 min y transferida a una autoclave de hidrotermal para la síntesis de CQD/TiO₂, la cual se sometió a 180 °C durante 24 h dentro de un horno y enfriada a temperatura ambiente. La muestra obtenida fue centrifugada y secada a 80 °C. El producto obtenido es de un color amarillento en comparación con TiO₂-P25 debido a la presencia de CQD decorando la superficie de TiO₂. Para comparar resultados se prepararon otras muestras, CQD/TiO₂-P25 en la que CQD se sintetizaron en presencia de TiO₂-P25, TiO₂ sintetizada en ausencia de CDQ. Todas las muestras se sometieron al mismo procedimiento y condiciones que la muestra CQD/TiO₂, empleando TiO₂-syn (TiO₂ puro) para ser comparado. Los patrones DRX para el caso de CQD muestran un pico amorfo en $2\theta = 22^\circ$ correspondiente al plano (002) del carbón mostradas en la Figura 2.20a). En la Figura 2.20b), el patrón DRX de las muestras comparadas con la tarjeta estándar para TiO₂ en fase anatasa (JCPDS 00-021-1272), muestran picos intensos debido a una

alta cristalinidad, sin embargo, en ninguna se observan picos característicos de CQD, posiblemente a un bajo contenido del mismo.

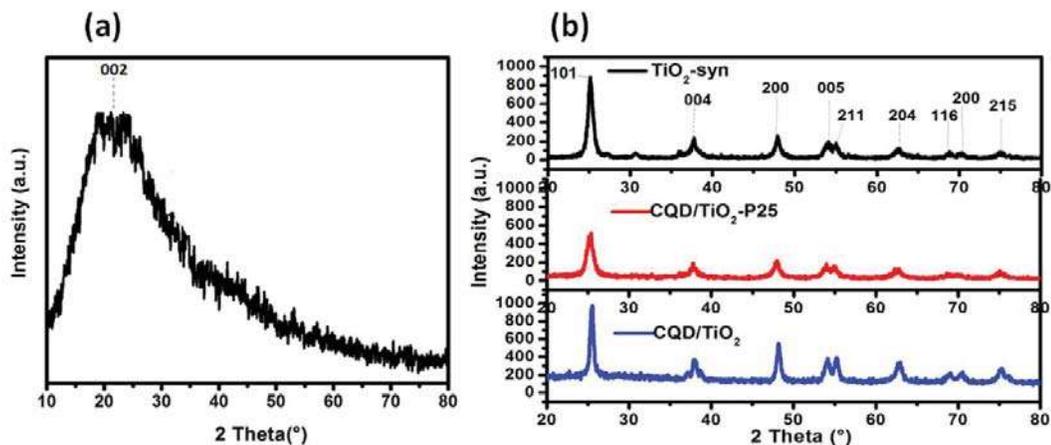


Figura 2.20.- Difractogramas DRX de a) CQD y b) $\text{TiO}_2\text{-syn}$, $\text{CQD}/\text{TiO}_2\text{-P25}$ y CQD/TiO_2 [84].

Respecto a los análisis morfológicos MEB muestran que $\text{TiO}_2\text{-syn}$ presenta morfologías en forma de varilla con dimensiones promedio de 88 nm, ver Figura 2.21a). Por otro lado, CQD/TiO_2 muestra numerosos agregados de partículas con tamaños promedio de 77 nm, en las que predomina TiO_2 , Figura 2.21b), mientras que los CQD no son visibles a través de esta técnica, sin embargo, PEG-400 utilizado como fuente de carbono para CQD parece haber modificado la estructura de TiO_2 , probablemente realizando un efecto templete provocando una reducción en el tamaño de partícula a comparación con $\text{TiO}_2\text{-syn}$.

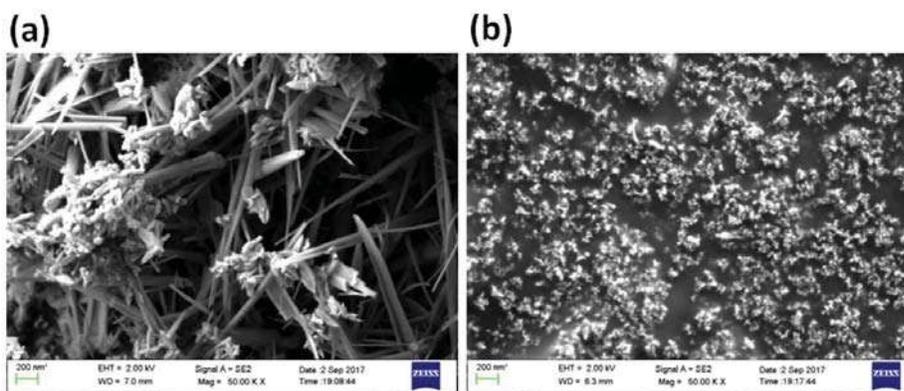


Figura 2.21.- Micrografías por MEB a) $\text{TiO}_2\text{-syn}$ y b) CQD/TiO_2 [84].

Las imágenes por MET revelan que CQD/TiO_2 está compuesta por partículas pequeñas (10 – 20 nm) con baja relación de aspecto y también partículas largas en forma de varilla con alta relación

de aspecto con tamaños promedio de 70 nm en las Figuras 2.22a) y b). Una mayor magnificación en la Figura 2.22c) muestra CQD con tamaños promedio de 3 – 6 nm en la superficie de TiO₂ para la muestra CQD/TiO₂. Los patrones de difracción de área selecta (SAED) de CQD/TiO₂ mostrados en la Figura 2.22d) confirma la fase anatasa para TiO₂ y concuerda con los resultados de DRX. Mientras que para los análisis por UV – vis de la Figura 2.22e) muestran espectros de absorbancia solo para la muestra CQD (sin TiO₂) dispersas en etanol. Se muestra una absorbancia en 290 nm provocada por la transición $\pi-\pi^*$ entre el enlace C=C en CQD. Además de que se observa una intensa luminiscencia color verde-azul por la dispersión bajo iluminación UV el cual es otro indicativo de la presencia de CQD. El espectro de excitación en fotoluminiscencia a longitudes de onda de 360, 380, 400 y 420 nm se obtuvieron picos en fotoluminiscencia a 480, 500, 527 y 550 nm respectivamente. El desfaseamiento para la línea roja a lo largo del pico de fotoluminiscencia, crea un cambio en la intensidad por el incremento de la excitación, lo cual se atribuye a efectos de confinamiento cuántico.

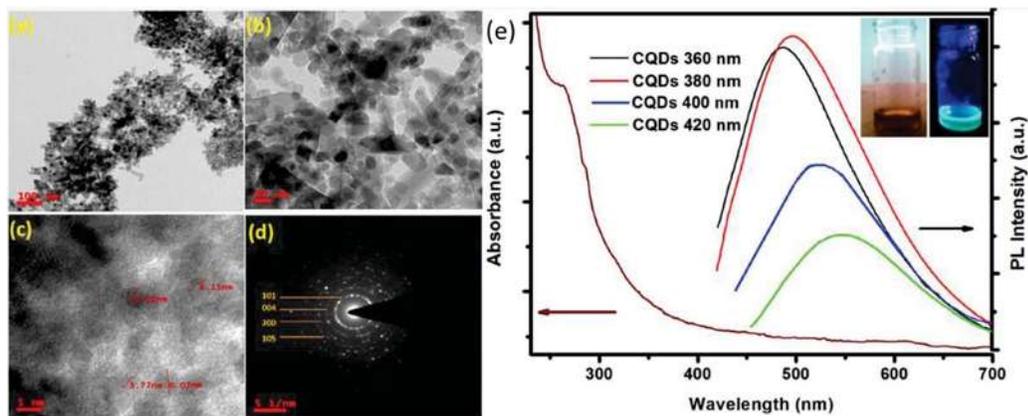


Figura 2.22.- Micrografías por MET de CQD/TiO₂, a) imagen a baja magnificación, b), c) imagen de alta magnificación, d) patrones SAED y e) análisis por UV-vis [84].

La Figura 2.23a) y b) muestra algunos otros análisis realizados, en la que se presenta un espectro de absorbancia UV – vis en estado sólido de las muestras indicadas. Presentando band gaps para TiO₂-P25 (3.41 eV), TiO₂-syn (3.39 eV) las cuales se encuentran muy juntas, y CQD/TiO₂-P25 (3.34 eV) y CQD/TiO₂ (3.26 eV). La reducción del band gap se debe a la introducción de defectos en la estructura de TiO₂ por la adición de CQD y su crecimiento de tipo template. Mediante FTIR en la Figura 2.23c) todas las muestras presentan bandas de estiramiento O-H a 3420 – 3500 cm⁻¹ y un doblete O-H a 1580 – 1680 cm⁻¹ provocada por humedad absorbida. Todas las muestras que

contienen TiO_2 presentan un pico ancho en $1000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento Ti-O. Las muestras que contienen CQD presentan la banda C=C a $1450 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ y una banda de estiramiento C-H a 2750 cm^{-1} , la cual indica una estabilización de CQD en las muestras.

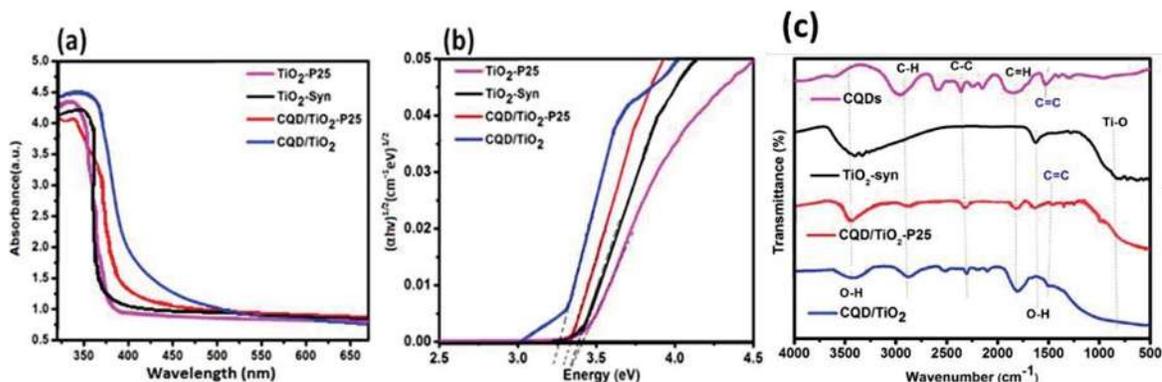


Figura 2.23.- a) espectros de absorción UV – vis, b) gráfico Tauc-Plot de las muestras TiO_2 -P25, TiO_2 -syn, CQD/ TiO_2 -P25 y CQD/ TiO_2 , y c) espectros FTIR de las muestras CQD, TiO_2 -syn, CQD/ TiO_2 -P25 y CQD/ TiO_2 [84].

La actividad fotocatalítica se caracterizó por la degradación del colorante Rodamina B (RB) con un $\text{pH} = 3.06$ mostrada en la Figura 2.24. RB en un estado excitado tras ser irradiado se convierte en un colorante radical catiónico y el fotocatalizador en excitación libera radicales OH en la solución acuosa. Los radicales OH generados a partir de los portadores de carga del TiO_2 ayudan en la degradación de RB. El aumento en la eficiencia de degradación se debe a dos posibles factores: la transferencia de carga de TiO_2 a CQD incrementa la formación de estos radicales OH o la transferencia directa del hueco hacia el colorante, en cualesquiera de los casos, los CQD potencian la transferencia de carga desde TiO_2 .

Las muestras de estudio que se emplearon fueron TiO_2 -P25, TiO_2 -syn, CQD/ TiO_2 -P25 y CQD/ TiO_2 bajo iluminación de una lámpara que simula luz solar. Las bandas de absorción en 660 nm corresponden a la transición $\pi-\pi^*$ en RB y todas las muestras presentaron una reducción en la intensidad de sus picos en función del tiempo de irradiación indicando la degradación mostrados en las Figuras 2.24a)-e).

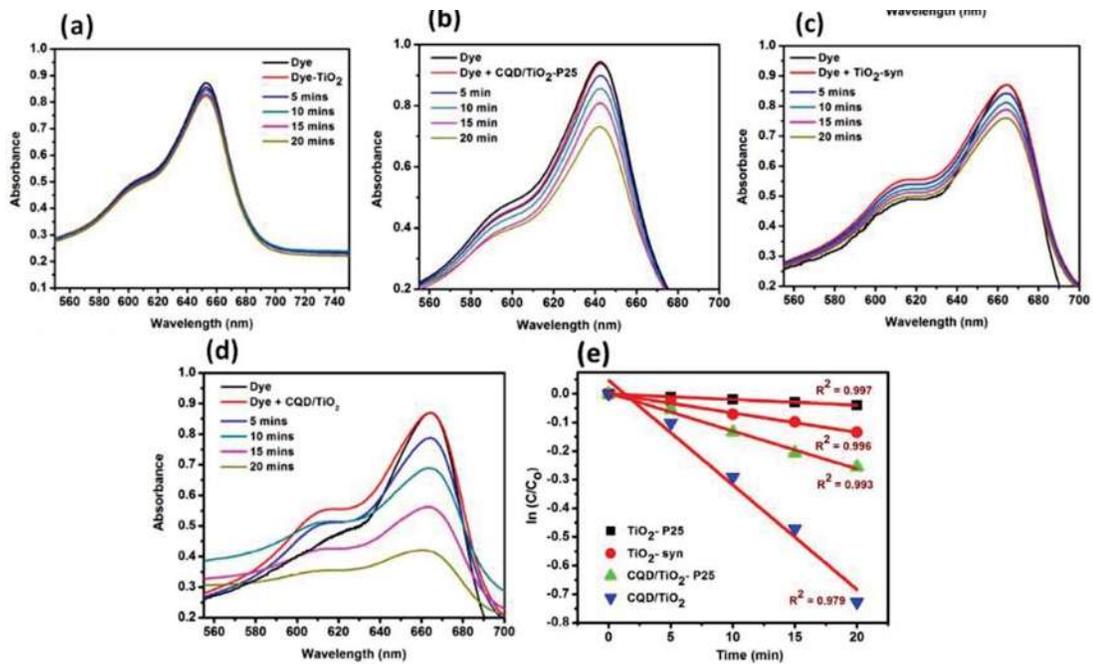


Figura 2.24.- Reducción en la intensidad de la banda de absorción de RB a 660 nm, bajo radiación de una lámpara de Xe (filtro AM 1.5, 1 sol), utilizando a) TiO₂-P25, b) CQD/TiO₂-P25, c) TiO₂-syn y d) CQD/TiO₂, y para e) gráfico de ln(C/Co) vs tiempo (min) [84].

Como conclusión, se puede utilizar CTP como alternativa a los CQD. Así como la exitosa formación del nanocompósito CTP/TiO₂ obteniendo buenos resultados en la degradación de RB bajo la radiación de luz visible. Además de que el nanocompósito mostró una mayor eficiencia en la degradación en comparación con TiO₂ puro.

3. CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se encuentran los métodos utilizados para realizar los nanomateriales ya mencionados (TiO₂, CQD y TiO₂/CQD), dentro de los cuales abarcan los materiales y equipos empleados, la explicación sobre cómo se realizó la síntesis hidrotérmica, las metodologías para la caracterización y su evaluación fotocatalítica.

3.1.- Reactivos utilizados.

Para lograr los objetivos de este trabajo se emplearon los siguientes reactivos: isopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti)_s (Sigma-Aldrich), agua desionizada, etanol absoluto (Meyer), alcohol metílico (Reproquifin), ácido acético glacial (Fermont), polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich), azul de metileno cloruro (GOLDEN BELL). La fuente de carbono utilizada de la cual se derivaron los puntos cuánticos fue “Cola de caballo” (*E. arvense*) adquirida en un mercado local.

3.2.- Material y equipo menor utilizado.

A continuación, se enlistan algunos de los materiales y equipos utilizados en la parte experimental de este trabajo:

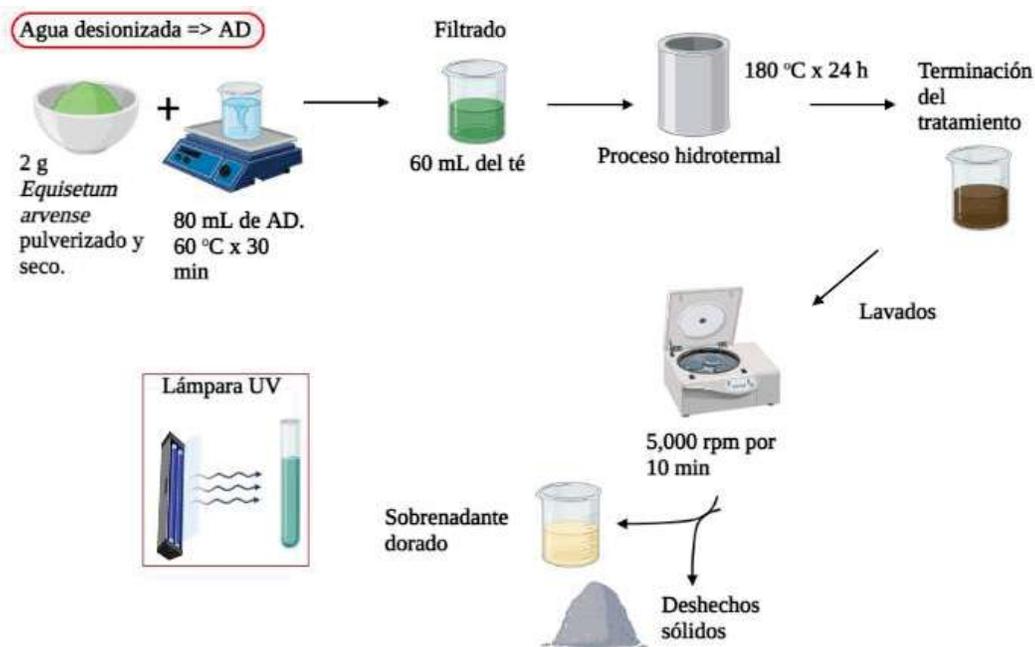
Tabla 3-1.- Material y equipo utilizado.

Material de vidriería (vasos de precipitado, pipetas volumétricas, buretas, tubos de ensaye)	Balanza analítica	Termoagitador magnético (ThermoFisher Scientific)
Baño de ultrasonido (Luzeren)	Mufla (Thermolyne 46100)	Autoclave de acero inoxidable con tubo de teflón de 100 mL (Baoshishan)

Ultracentrífuga (Velab)	Horno eléctrico doméstico (Hamilton Beach)	Lámpara ultravioleta (Steren SEG-050)
-------------------------	---	--

3.3.- Síntesis de hidrotermal de los puntos cuánticos de carbono (CQD).

Para obtener los CQD se realizó el proceso de reducción hidrotermal de la fuente de carbono *E. arvense*. Primero la planta fue pulverizada en un mortero y de la cual se pesaron 2 g para mezclarla con 80 mL de agua desionizada, para después pasar a un termoagitador magnético bajo agitación constante a 60 °C durante 30 min, una vez pasado el tiempo se filtra el té para obtener un concentrado color ámbar con turbidez. Se tomaron 60 mL del concentrado para transferirlo a un tubo de teflón de 100 mL y posteriormente colocarlo dentro de una autoclave de acero inoxidable. Una vez asegurada la autoclave esta se introduce en un horno doméstico eléctrico a temperatura ambiente y después se establece la temperatura a 180 °C durante 24 h. Una vez finalizado este proceso se obtiene una solución color negro con una especie de nata negra en la superficie. La muestra obtenida fue lavada mediante centrifugación a 5,000 rpm durante 10 min obteniendo un precipitado negro y un sobrenadante dorado, en la Figura 3.1 se muestra un diagrama de este proceso.



Created in BioRender.com bio

Figura 3.1.- Diagrama del proceso de síntesis hidrotermal de los CQD empleando *E. arvense* como fuente natural de carbono.

Otro punto de vista del proceso se muestra en la Figura 3.2a)-f), en la que se observa el cambio del extracto conforme se avanza en la síntesis y su comportamiento bajo radiación ultravioleta empleando una lámpara Steren SEG-050.

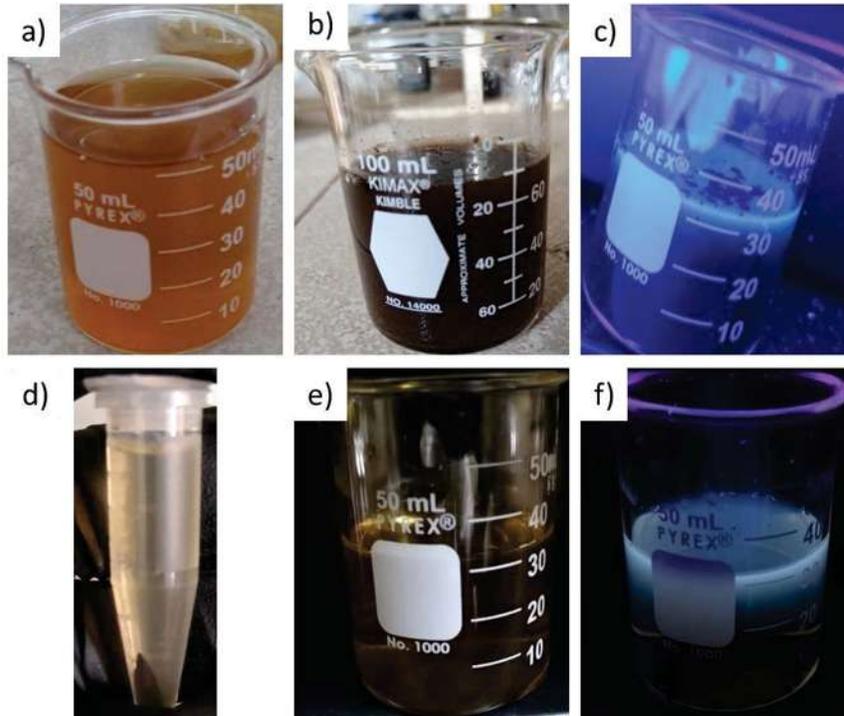


Figura 3.2.- Fotos del proceso para la síntesis de CQD, a) extracto del té antes del proceso hidrotermal, b) extracto después del proceso hidrotermal c) bajo una lámpara ultravioleta, d) muestra del extracto después de centrifugar, e) sobrenadante y f) el sobrenadante bajo una lámpara ultravioleta.

3.4.- Síntesis hidrotermal de las nanopartículas de TiO_2 .

Para obtener las nanopartículas de TiO_2 fueron disueltos 0.18 g de tetraisopropóxido de titanio en 22 mL de alcohol metílico bajo agitación magnética moderada durante 20 min, después se agregó directamente 28 mL de agua desionizada y se dejó transcurrir otros 30 min, enseguida se añadieron 0.036 g de polivinilpirrolidona (PVP) disuelto en 10 mL de alcohol metílico para después de 30 min agregar 8 mL de ácido acético glacial y se mantuvo en agitación constante durante 90 min. Una vez finalizado este proceso, se obtuvo una solución color blanco lechosa la cual se transfirió a un tubo de teflón de 100 mL el cual es colocado en una autoclave de acero inoxidable. Asegurada herméticamente la autoclave, se introdujo en un horno doméstico eléctrico configurado a 180 °C durante 24 h. Se obtuvo una suspensión color café claro la cual se lavó por centrifugación a 7,000 rpm por 10 min utilizando etanol y agua para obtener un precipitado del mismo color. La muestra

lavada fue secada a 60 °C durante 12 h para después ser calcinada a 450 °C durante 24 h. El diagrama del proceso se muestra en la Figura 3.3.

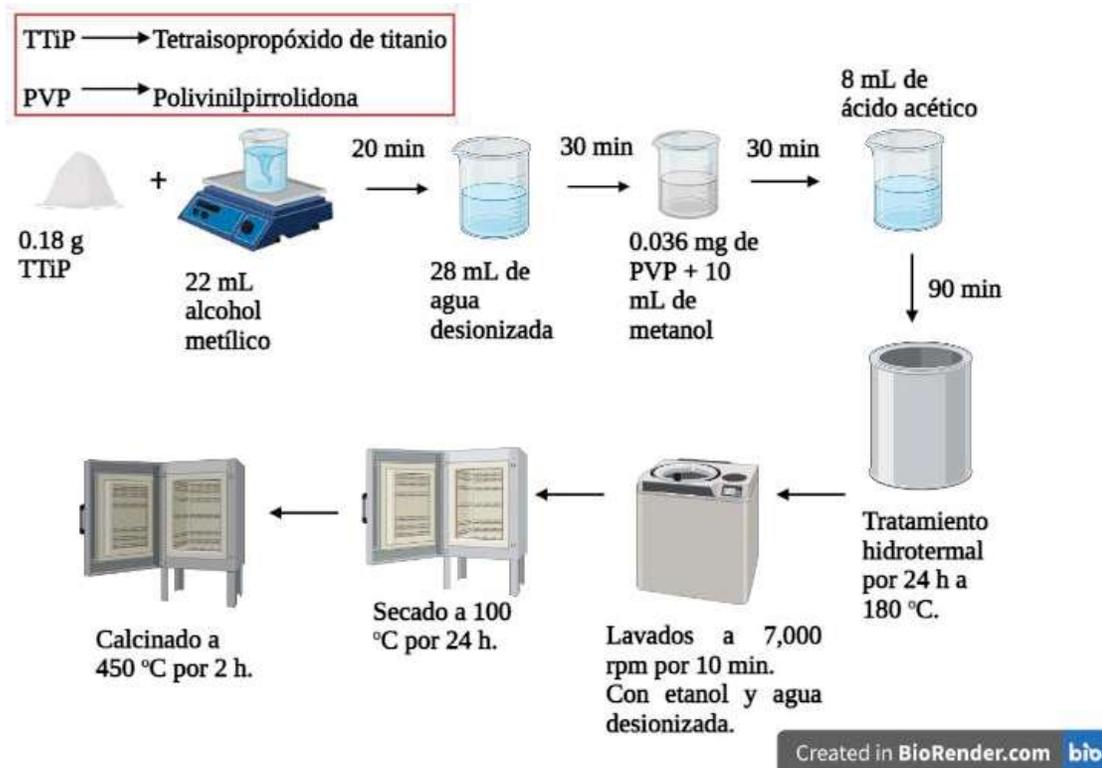


Figura 3.3.- Diagrama del proceso de síntesis de las nanopartículas de TiO₂.

La solución obtenida antes de someterla al proceso hidrotérmico era de un tono blanco lechoso, el cual cambió a un color café claro después del tratamiento. Una vez lavada y secada la muestra, se obtuvo un polvo del mismo color el cual al terminar el tratamiento de calcinado se tornó de color completamente blanco.

3.5.- Síntesis del nanocompuesto TiO₂/CQD.

El nanocompuesto se obtuvo mediante un proceso hidrotérmico en el que se mezclaron 0.36 mg de TiO₂ con una solución de 60 mL de CQD. Primero se mezclaron mediante baño ultrasónico durante 10 min, para después transferir la muestra al tubo de teflón de la autoclave de acero inoxidable y someterla a un tratamiento térmico a 180 °C durante 24 h. El precipitado fue obtenido por centrifugación a 7,000 rpm durante 10 min y secado a 60 °C durante 12 h.

3.6.- Caracterización.

La caracterización se llevó a cabo posteriormente a un proceso de secado a 60 °C durante 24 h.

Las técnicas de análisis fueron:

- Espectroscopía de luz ultravioleta visible (UV-vis) para poder observar el comportamiento de las muestras al absorber un rango de longitudes de onda entre 200 a 700 nm (VELAB VE-5100UV).
- Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) para analizar los enlaces presentes y sus energías vibracionales de los CQD y de TiO₂ (Bruker Tensor 27 con un rango de 500 a 4000 cm⁻¹)
- Difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases en la que se encuentra el material sintetizado, al igual que su tamaño de cristalita (D8 ADVANCE DAVINCI, con un rango 2θ de 10 a 80), con un paso de 0.2° cada 0.6 s.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB) para poder visualizar las características morfológicas del material obtenido, la uniformidad de las nanopartículas, composiciones en un mapeo de la distribución química del material y observar alguna estructura no deseada (Jeol JSM 7600F).
- Microscopía electrónica de transmisión (MET) para visualizar con mayor resolución los nanomateriales obtenidos, el tipo de estructura que se obtiene y analizar el patrón de difracción (TECNAI supertwin).

3.7.- Pruebas fotocatalíticas.

Para las pruebas de degradación se preparó una solución de azul de metileno 10 mMol en 1 Lt de agua desionizada, del cual se tomaron 80 mL y se mezclaron con 57 mg del TiO₂, así como también del nanocompósito TiO₂/CQD para un experimento aparte, para ambas pruebas los fotocatalizadores se mezclaron en baño ultrasónico durante 10 min. Como reactor, se improvisó empleando una caja de cartón y una lámpara ultravioleta Steren SEG-050 como fuente de radiación.

Se colocó la lámpara a una distancia de 10 cm de forma vertical y paralela al vaso de precipitado, manteniendo la muestra bajo agitación magnética constante y vigorosa en oscuridad durante 30 min para llevar un control inicial, una vez transcurrido este tiempo se encendió la lámpara durante 7 h, de las cuales se tomaban alícuotas en intervalos de 1 h. Para remover el nanocompósito las alícuotas se sometieron en centrifugación a 7,000 rpm durante 3 min, recuperando el sobrenadante y devolviendo el precipitado al reactor.

4. CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

En este capítulo, se discutirán los resultados obtenidos de los métodos de caracterización mencionados en el capítulo 3.6 y 3.7. Se mencionarán algunas características de cada resultado y de igual manera se observará la mejora en la eficiencia catalítica de las nanopartículas de TiO₂ al incorporar los CQD en la superficie de las mismas.

4.1.- Análisis por espectroscopía ultravioleta visible.

Para estudiar las propiedades ópticas de las nanopartículas de TiO₂ preparadas por el método hidrotermal, se determinó su espectro de absorción óptica como se muestra en la Figura 4.1a). En la cual aparece una banda máxima de absorción de excitación ubicada en aproximadamente 303 nm, propio del TiO₂ [85, 86] y una banda prohibida de 3.16 eV, muy cercana a otros datos reportados [9, 87]. A partir de que TiO₂ es un semiconductor de banda prohibida indirecta cuyo valor es de 2.06 eV como se muestra en la Figura 4.1b), la absorción óptica dominante surge como las transiciones indirectas entre los valles. Cuando este material semiconductor absorbe fotones con energía igual o mayor que su banda prohibida, un electrón se transferirá de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), generando el excitón electrón hueco.

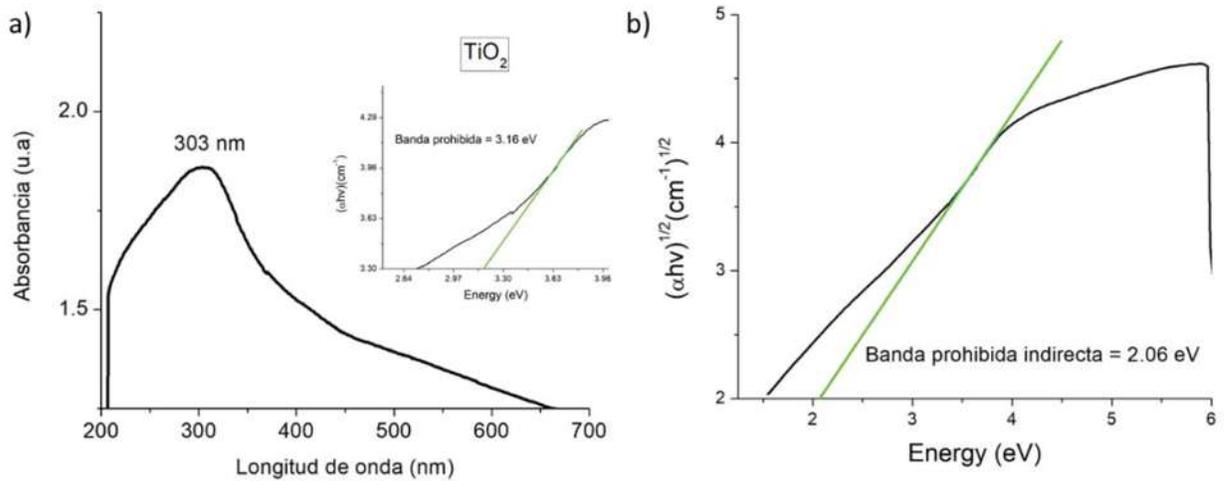


Figura 4.1.- Espectros de a) Uv-vis y b) Tauc-Plot para la muestra TiO₂.

La Figura 4.2 muestra el espectro de absorción UV-vis de los CQD obtenidos por la ruta hidrotermal, se presenta un pico primario en 220 nm que es atribuido a las transiciones π - π^* de los enlaces aromáticos C=C propios del carbono sp² y además se observa un hombro entre 248 y 275 nm atribuido a la transición de n- π^* por el enlace C=O, que indica una oxidación de los CQD en los dominios sp³, lo que les brinda la solubilidad en agua [88, 89]. Adicionalmente, se muestra el comportamiento de fotoluminiscencia, debido a los grupos químicos presentes en su superficie, por lo que exhiben una fuerte absorción óptica en la región ultravioleta.

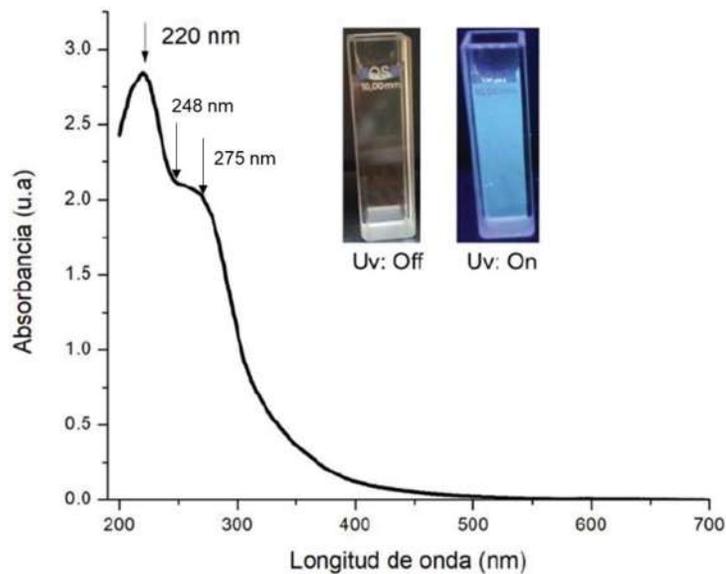


Figura 4.2.- Resultado del espectro Uv-vis para los CQD, así como dos fotografías de la celda con diferentes modos de ultravioleta.

4.2.- Análisis por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Los análisis por FTIR se realizaron con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en las muestras de TiO_2 y TiO_2/CQD , como se muestra en la Figura 4.3, representadas por las líneas negra y roja respectivamente. Se observa que el nanocompuesto presenta picos de absorción similares a TiO_2 en 1625 cm^{-1} , así como en un amplio espectro en el rango $3432\text{-}3131\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de estrechamiento y de flexión del enlace O-H de las moléculas de agua adsorbidas físicamente en TiO_2 [90, 91]. Para el caso del TiO_2 encontramos una señal en $2992\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al enlace C-H por causa de la materia orgánica remanente por el uso de ácido acético [92]. Se observan distintos picos en ambas muestras, mientras que para TiO_2 se observa una extensión hasta 2811 cm^{-1} por la presencia de los CQD. En 1623 cm^{-1} para ambas muestras se presenta un pico correspondiente al enlace C=O, cercana a esta zona.

En el caso del nanocompuesto, se observan señales en un pequeño rango de $1467\text{ - }1381\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace CH_2 propio de los CQD [93]. Por último, una región correspondiente a los enlaces Ti-O-Ti ubicada en $820\text{ - }726\text{ cm}^{-1}$, en la cual para el caso del nanocompuesto esta se extiende hasta 657 cm^{-1} , esta extensión hacia el rojo se debe a la incorporación de los CQD, lo que indica que se modifica la región energética en la cual el fotocatalizador responde [94].

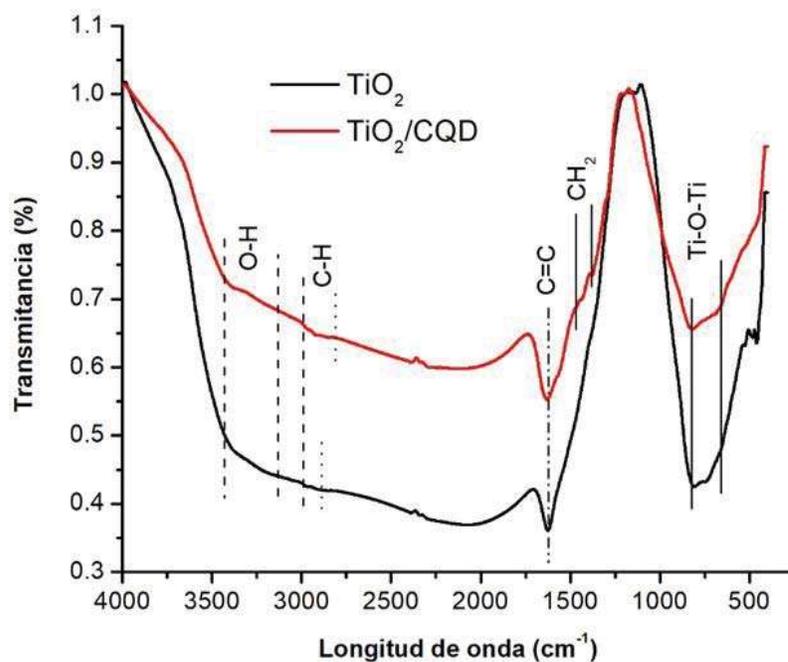


Figura 4.3.- Resultado de los análisis FTIR para las muestras TiO_2 y TiO_2/CQD .

Estos resultados de FTIR demuestran que no existe una alteración en la composición del TiO_2 puro, y confirmando un enlace entre ambos nanomateriales, además de no presentar señales respectivas sobre contaminaciones.

4.3.- Análisis por difracción de rayos X (DRX).

La caracterización de CQD e información relacionada, incluido el tamaño de partícula, la pureza de fase y la estructura cristalina, se llevó a cabo mediante DRX. El patrón de DRX de los CQD es presentado en la Figura 4.4, en donde se ilustra un pico de difracción bastante ancho ubicado en $2\theta \approx 21^\circ$ correspondiente a los planos (0 0 2) de la estructura hexagonal del carbón que representa la existencia de los CQD. Este pico bastante ancho sugiere un tamaño de cristal bastante pequeño, además de tener un carácter de carbono amorfo lo que indica que los cristales presentan baja cristalinidad [95, 96]. El corrimiento del pico hacia distancias más grandes se debe a la intercalación en la estructura de los grupos funcionales que le dan la solubilidad en agua a los CQD. Este resultado sugiere que la estructura hexagonal del grafito como CQD, se ha producido con éxito, usando *E. arvense* a través de la reacción hidrotérmal.

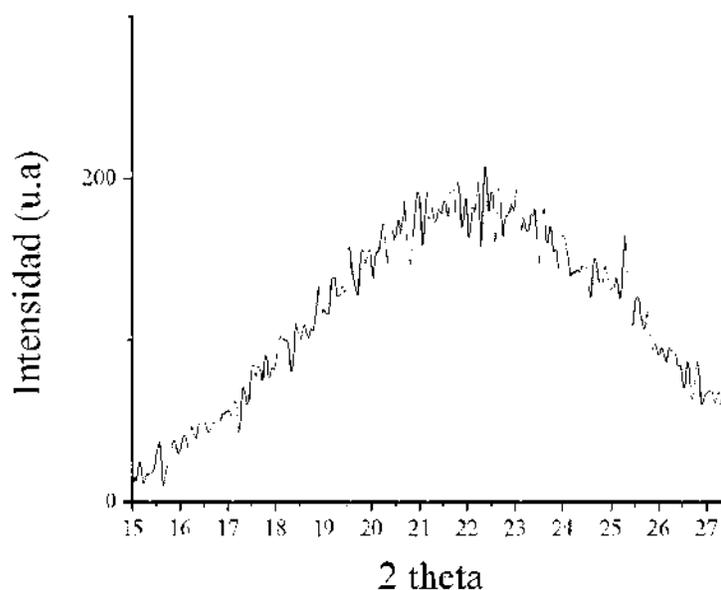


Figura 4.4.- Difractograma DRX para los CQD.

En la Figura 4.5 se muestra el análisis por DRX con el objetivo de conocer la estructura cristalina de TiO_2 , su tamaño de cristal y su pureza, se muestra un difractograma bien definido propio de un material cristalino en la que se observan varios picos definidos y con planos cristalográficos propios de la fase anatasa altamente pura [82, 84, 97] ubicados en $2\theta = 25.20^\circ, 37.82^\circ, 48.04^\circ, 53.86^\circ, 55.13^\circ, 62.78^\circ, 68.60^\circ$ y 70.30° que pertenecen a los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6) y (2 2 0) correspondientemente, indexados con la carta [99-100-9705]. Con las mediciones a través del método de Debye-Scherrer se obtuvo un tamaño de cristalita de 17.4 nm, esto determinado con el software EVA, aunque es importante destacar que solo se toma en cuenta un pico característico de la muestra.

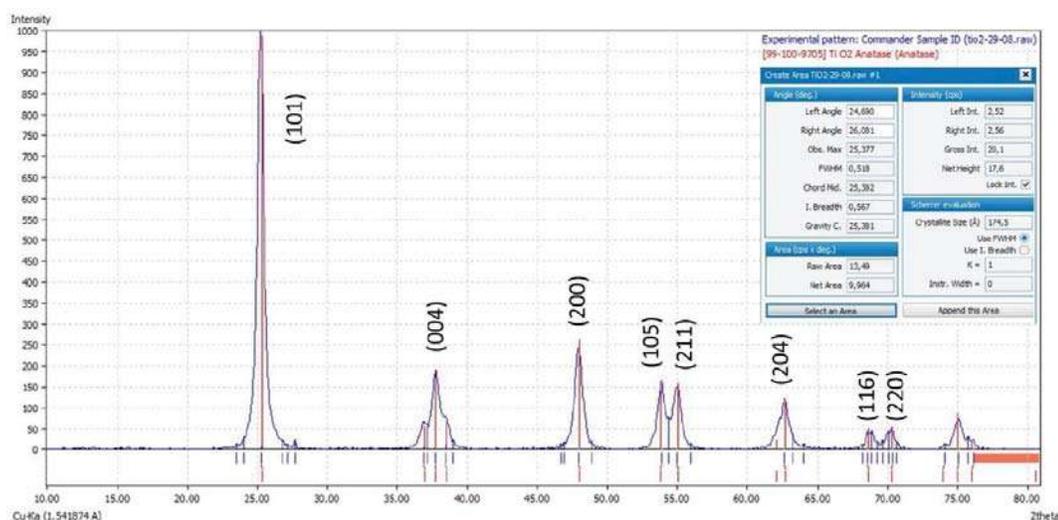


Figura 4.5.- Difractograma DRX indexado para TiO_2 , así como el cálculo de la ecuación de Scherrer junto con otros datos del pico seleccionado.

Para el caso del nanocompuesto no se observa un cambio aparente en la disposición de los picos con respecto a TiO_2 , lo que sugiere que al someter la fase anatasa a un tratamiento hidrotérmal (ver capítulo 3.5) no existe un cambio evidente en su estructura cristalina, como se muestra en la Figura 4.6. Sin embargo, se aprecia un ligero ensanchamiento de los picos, presentando un mayor valor en el tamaño de cristal de 23.13 nm, debido posiblemente a la incorporación de los CQD o al tratamiento hidrotérmal para elaborar el nanocompuesto.

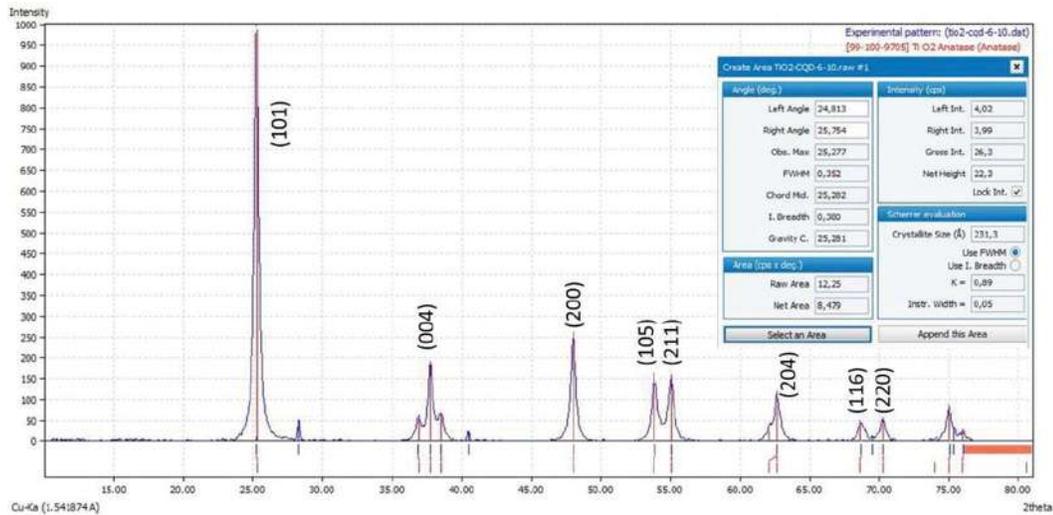


Figura 4.6.- Difractograma DRX indexado para el nanocompósito TiO₂/CQD, así como el cálculo para la ecuación de Scherrer junto con otros datos del pico seleccionado.

La Figura 4.7 muestra los patrones de difracción de las muestras de TiO₂ y TiO₂/CQD respectivamente. En el patrón del inciso a) se aprecia una reflexión en 27.28° mientras que para el patrón del inciso b) se identifican dos reflexiones en 28.24° y 40.51°. Se podría determinar que la presencia de estas reflexiones podría adjudicarse a una pequeña cantidad presente de una fase contaminante cuya reflexión es demasiado baja para identificar claramente alguna fase.

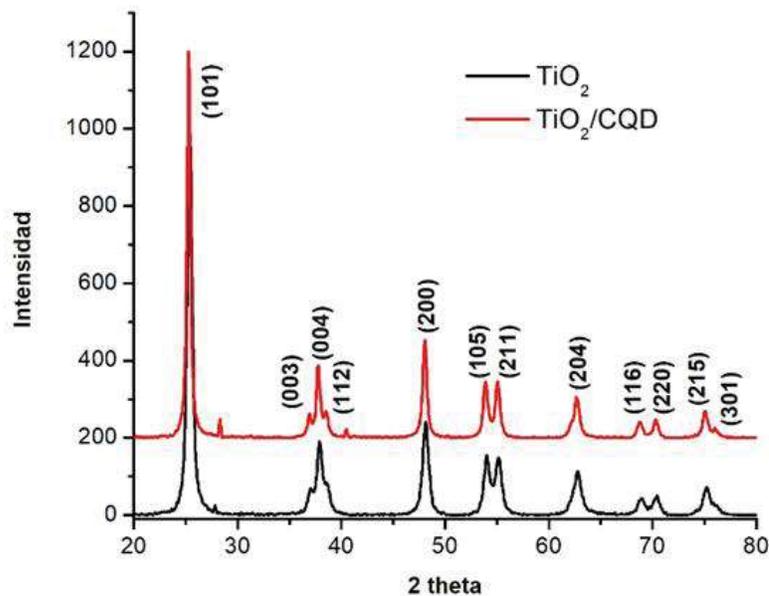


Figura 4.7.- Comparativa de los difractogramas de las muestras TiO₂ puro (gráfico color negro) y el nanocompósito TiO₂/CQD (gráfico color rojo).

4.4.- Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Con el objetivo de visualizar la morfología, dispersión, aglomeración y distribución de tamaños, se realizaron análisis por MEB del TiO_2 antes y después del tratamiento de calcinado como se muestra en la Figura 4.8 a) y b), y en la Figura c) y d) respectivamente. En la muestra sin calcinar se observan diversos agregados o “islas” compuestas por nanopartículas semiesféricas de distintos tamaños, la formación de estos agregados posiblemente se deba al PVP. Por otro lado, para la muestra calcinada se encuentra un menor número de agregados, esto posiblemente se deba a este proceso, en donde fue eliminada alguna cantidad en exceso del PVP que no se eliminó durante los lavados. Para obtener estas imágenes se utilizó el modo GB_HIGH que permite una mejor imagen de las nanopartículas de TiO_2 , sin embargo, se observan algunos pequeños fragmentos triangulares o de tipo espiga, que corresponden al metalizado realizado.

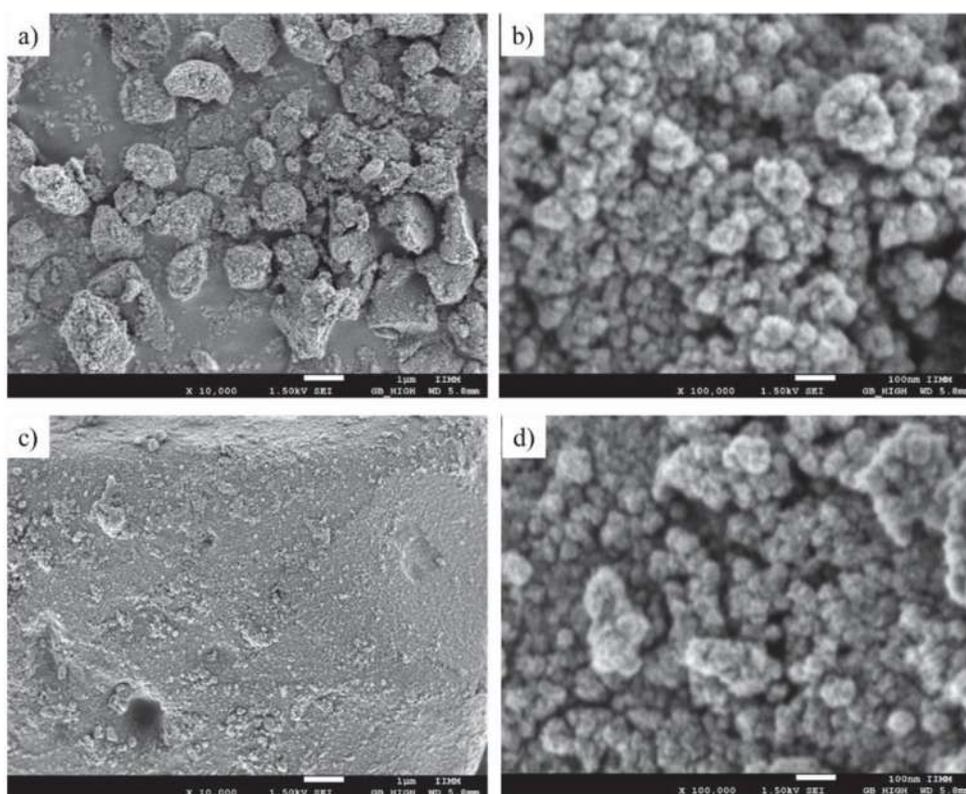


Figura 4.8.- Micrografías por MEB de TiO_2 sin calcinar a) 10,000x, b) 100,000x y de la muestra después del tratamiento de calcinado c) 10,000 y d) 100,000.

El análisis EDS permite reconocer la composición elemental de la muestra, la Figura 4.9 muestra para el caso del TiO_2 sin calcinar cuatro picos intensos que se ubican, uno al inicio del difractograma el cual corresponde a C, proveniente de los compuestos empleados para la síntesis hidrotérmal y en parte a la tintura de carbono empleada para el análisis de MEB, el segundo pico corresponde a O proveniente del propio TiO_2 , el tercero de Cu propio del metalizado y el cuarto corresponde a Ti. Este resultado confirma junto con DRX la obtención del compuesto TiO_2 , mediante el método modificado de Sol-gel.

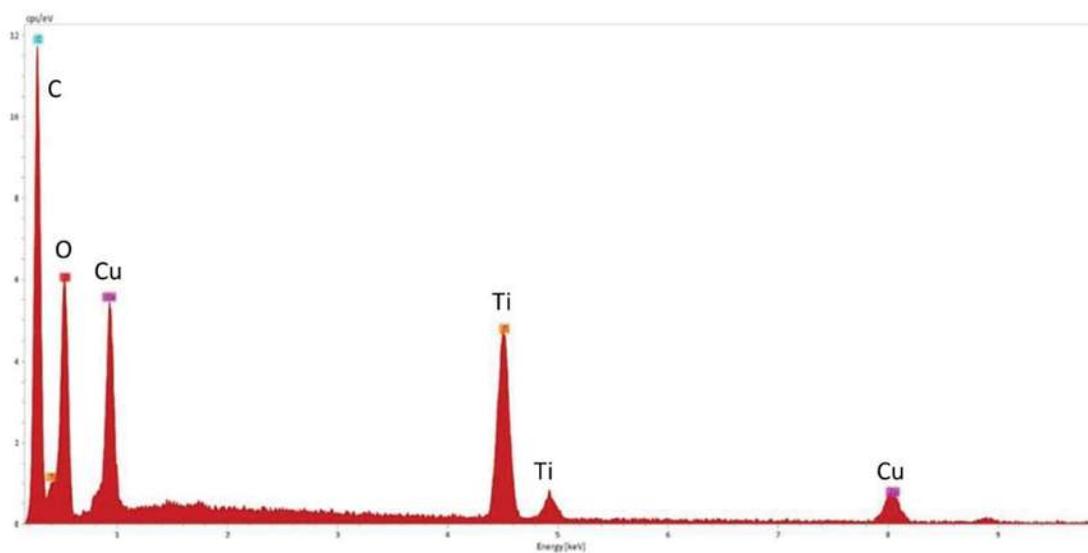


Figura 4.9.- Análisis EDS para la muestra de TiO_2 antes del tratamiento de calcinado.

Para el caso del compuesto TiO_2 con tratamiento de calcinado (ver Figura 4.10), se presentan cuatro picos característicos, donde el primero corresponde a O, el segundo a Cu (proveniente del porta muestras) y los últimos correspondientes a Ti. Las señales de C se encuentran de una menor intensidad debido al proceso de calcinado en el que aparentemente se pierde la mayor cantidad de C en comparación con la Figura 4.7.

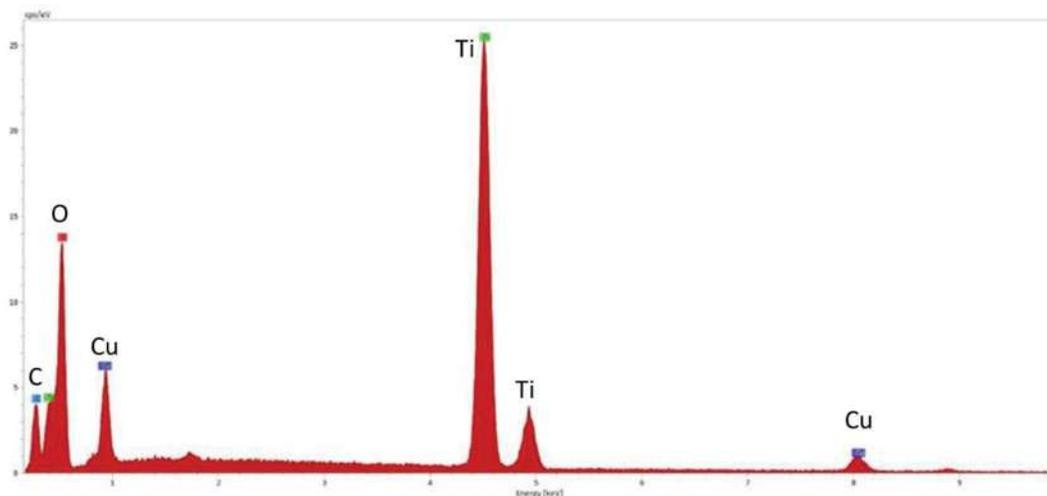


Figura 4.10.- Análisis EDS para la muestra de TiO₂ después del tratamiento de calcinado.

Para corroborar la composición química de las nanopartículas de TiO₂ para ambos casos, se realizó un mapeo químico elemental de la muestra sobre las imágenes de baja amplificación, lo cual permite rastrear alguna posible contaminación elemental en el material. La Figura 4.11 presenta los resultados obtenidos para la muestra sin calcinar. Se puede observar en la Figura 4.11a) la zona seleccionada para el análisis, donde encontramos los agregados de partículas, en la Figura 4.11b) se observan de color rojo las zonas en las que se detecta O mientras que para la Figura 4.11c) indica las zonas de color verde que detecta como Ti. Tanto para las Figuras 4.11b) y c) se pueden observar zonas con una mayor concentración de colores rojo y verde coincidentemente, esto indica la presencia generalizada en la muestra de O y Ti, provenientes del sólido titania caracterizado mediante DRX, así mismo estas regiones corresponden a los agregados mostrados en la Figura 4.11a).

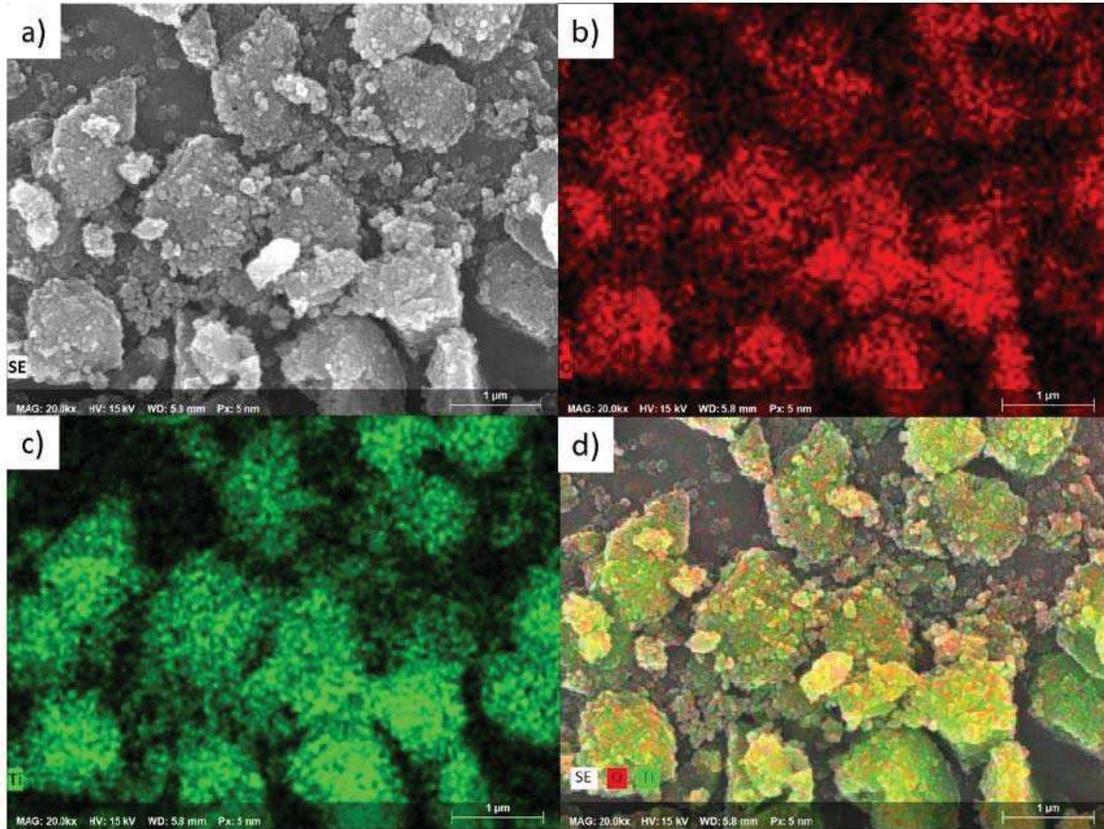


Figura 4.11.- Mapeos elementales por MEB de la muestra de TiO_2 sin calcinación donde a) corresponde a la sección seleccionada, b) a las zonas que contienen O, c) las zonas que contienen Ti y d) una combinación de las tres primeras.

En la Figura 4.12 se muestran los mapeos elementales por MEB para el espécimen TiO_2 después del tratamiento de calcinado, el cual la Figura 4.12a) muestra la zona mapeada y se muestra a las mismas ampliaciones empleadas para TiO_2 sin calcinar, se observa una superficie más uniforme y sin observaciones de agregados. La Figura 4.12b) muestra regiones superficiales ricas en O y la Figura 4.12c) las regiones superficiales ricas en Ti, para el caso de la Figura 4.12d) muestra la combinación de los colores para Ti, O y el área selecta.

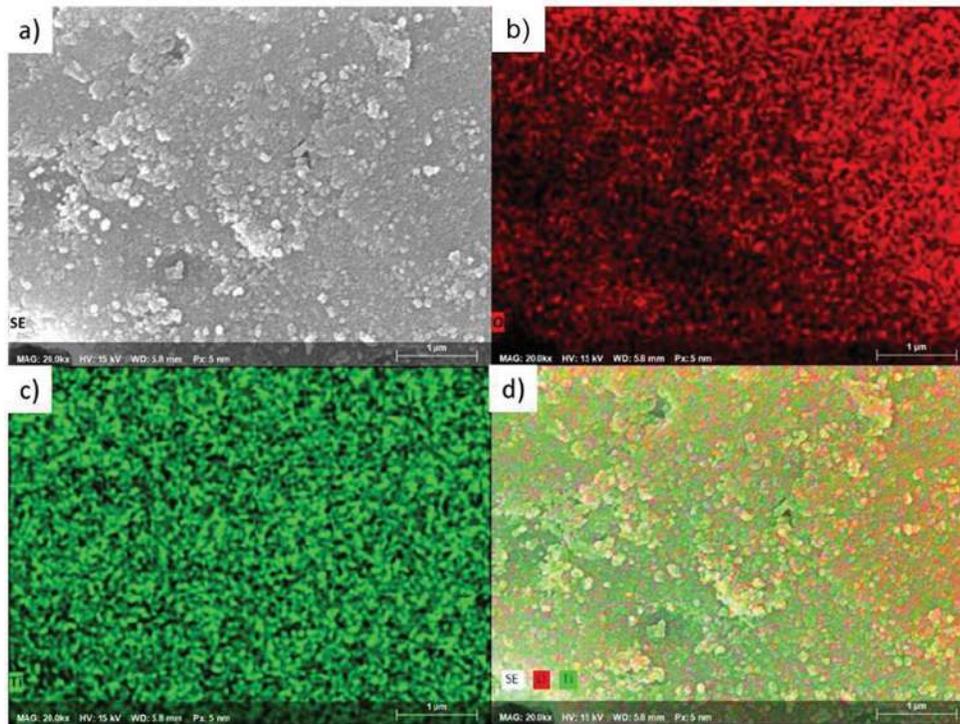


Figura 4.12.- Mapeos elementales por MEB de la muestra de TiO_2 calcinada donde a) corresponde a la sección seleccionada, b) a las zonas que contienen O, c) las zonas que contienen Ti y d) una combinación de las tres primeras.

Con estos análisis MEB se determina que se obtiene una mejor distribución elemental en la muestra cuando se somete a calcinado, y cabe remarcar que no se pudo realizar un análisis en la distribución de tamaños ya que el metalizado interfería en las lecturas. Esta mejora en la distribución, puede ayudar a incrementar la actividad fotocatalítica debido a la disposición superficial de las nanopartículas.

4.5.- Análisis por microscopía electrónica de transmisión.

Mediante esta técnica es posible obtener un análisis más profundo de los sólidos generados como se muestra en las Figuras 4.13a) lo que permite confirmar la presencia de dos tipos de nanopartículas de estructura esférica relativamente uniforme para ambos casos y con grandes diferencias en tamaño, unas atribuidas al TiO_2 (partículas grandes de color claro) y otras pequeñas correspondientes a los CQD (partículas pequeñas de color oscuro). Aprovechando el contraste de

masa del instrumento, esta diferencia de tonalidades se explica del mayor número atómico de TiO_2 , respecto del C en los CQD, que proporcionalmente, se puede referir a las diferencias en los factores de dispersión atómica de ambas fases.

De esta figura, en primera instancia es claro observar que las partículas pequeñas tienden a distribuirse sobre las más grandes, además coinciden en una zona en la que se aprecian los dos tipos de nanopartículas mencionadas, así como un pequeño grupo de CQD agregados ubicados en la parte inferior derecha de la imagen, lo que sugiere que el concentrado empleado en el capítulo 3.5 contiene una gran cantidad de este nanomaterial, que se encuentra así por el exceso del surfactante. Mientras tanto en la Figura 4.13b) se observa a mayor magnificación, la unión entre la nanopartícula de TiO_2 y el CQD. Estos resultados confirman en forma inequívoca en primer lugar, la obtención de las dos fases en este trabajo, y el éxito de los métodos de síntesis empleados, así como, parcialmente la intención de formar partículas de TiO_2 rodeadas de puntos cuánticos de C. Cabe mencionar que estas imágenes también confirman el éxito del surfactante PVP en el proceso de estabilización de las especies. Estos nanomateriales pueden diferenciarse ya que el CQD se presenta como las esferas de color oscuro de menor tamaño y señaladas con flechas color amarillo, mientras que las nanopartículas de TiO_2 son notablemente más grandes, de color claro y señaladas con una flecha roja.

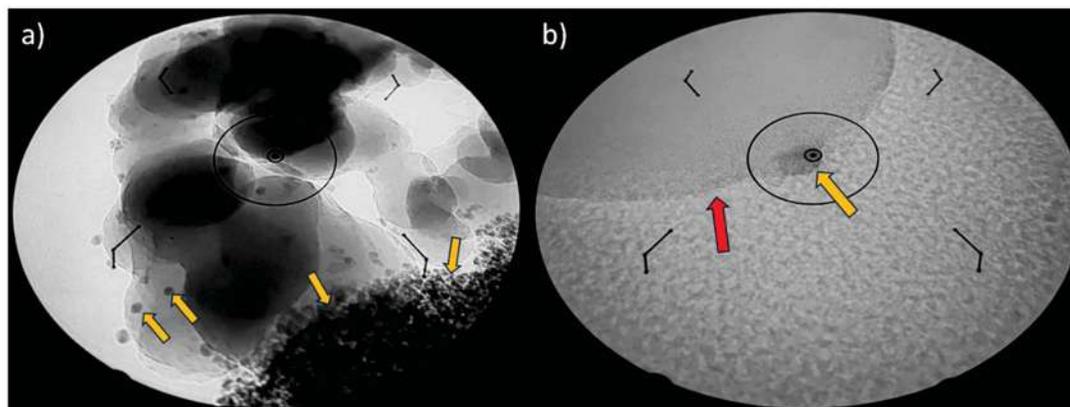


Figura 4.13.- Micrografías por MET del nanocompuesto TiO_2/CQD (a-b).

La Figura 4.14 muestra el empalme del difractograma de rayos X que se representa con una línea negra y el patrón de difracción de área selecta representado con la imagen de anillos grisáceos. Este tipo de edición ayuda a corroborar la fase anatasa presente en la muestra, en la que la intensidad de los anillos coincide con la intensidad de los picos.

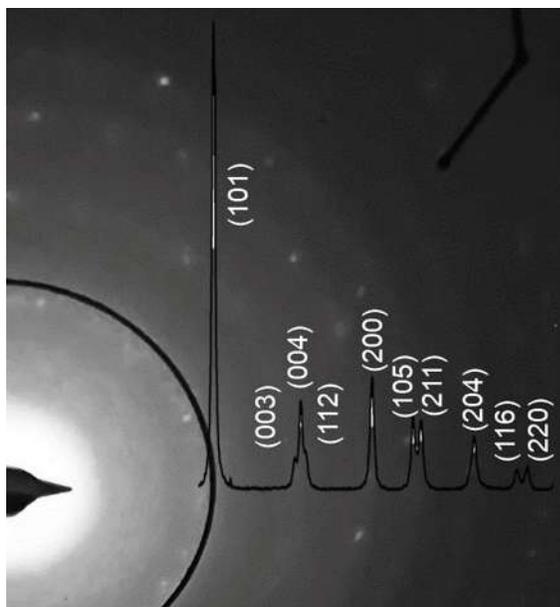


Figura 4.14.- Combinación del patrón de difracción de área selecta y el difractograma de la muestra TiO_2/CQD .

4.6.- Pruebas fotocatalíticas en la degradación de azul de metileno.

La eficiencia de degradación se determinó mediante la ecuación (1), con unidades de porcentaje:

$$E = \frac{A_{max} - A_{min}}{A_{max}} * 100 \quad (1)$$

Donde E, es eficiencia, A_{max} absorción máxima y A_{min} absorción mínima, o bien intensidades. Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas frente a la degradación de AM de las muestras TiO_2 y TiO_2/CQD respectivamente. Para llevar a cabo un equilibrio de adsorción del colorante, las muestras se sometieron en agitación constante y sin ninguna fuente de radiación durante 30 min, una vez transcurrido esto se toma la alícuota de la muestra 0 h, para después encender la lámpara ultravioleta y continuar con la degradación. Como reactor se utilizó un vaso de precipitado de 100 mL al cual se le colocó la fuente de radiación ultravioleta de manera paralela a una distancia de 10 cm. En las curvas de UV-vis se encuentra que la señal principal del AM, se encuentran en aproximadamente 660 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del mismo [28]

De acuerdo con los espectros obtenidos, la línea azul corresponde a 0 h o bien es considerada como la cantidad original de 100 % de AM. Se aprecia en ambas muestras que en la medida que el tiempo transcurre la intensidad del AM va disminuyendo progresivamente, lo que indica que está ocurriendo la degradación por causa de la presencia de estos materiales en la solución, como se muestran en las Figuras 4.15a). Comúnmente el AM se transforma a leuco metileno [98, 99], el cual es una sustancia más benigna con el medio ambiente. Se encontró que, para el caso del TiO_2 se obtiene una eficiencia de degradación del 83.65 % después de 7 h de reacción, como se muestra en la Figura 4.15b), mientras que para TiO_2/CQD se obtiene una eficiencia del 90.72%, mostrado en la Figura 4.16b), demostrando una notoria diferencia y confirmando el aumento de la eficiencia al emplear los CQD obtenidos en este trabajo. Los CQD poseen una excelente conductividad, propiedad que ayuda a mejorar la transferencia de electrones fotogenerados y consecuentemente la actividad fotocatalítica de TiO_2 en su aplicación para la reducción de colorantes orgánicos.

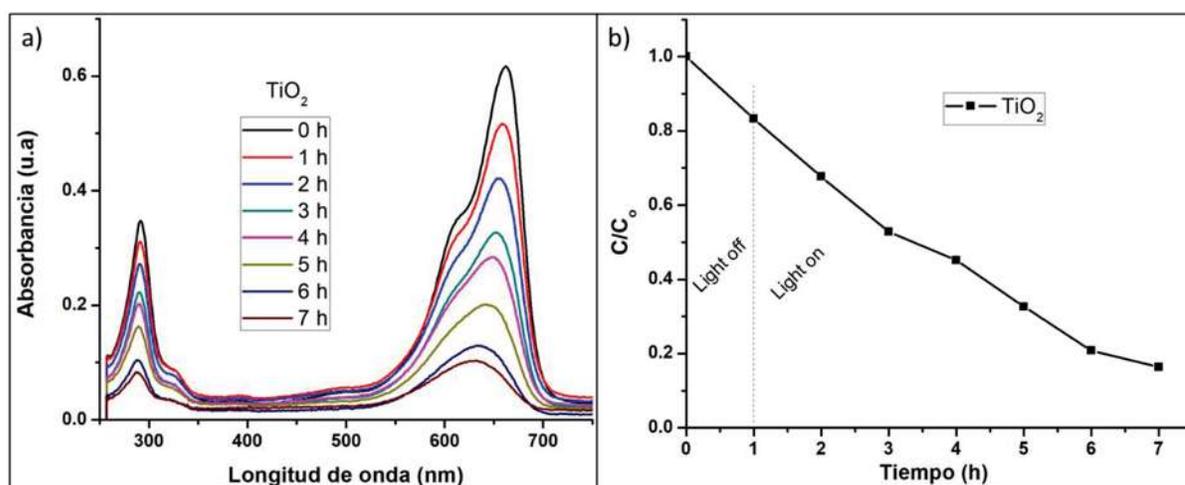


Figura 4.15.- a) análisis Uv-vis de la degradación fotocatalítica de AM utilizando TiO_2 y b) actividad fotocatalítica.

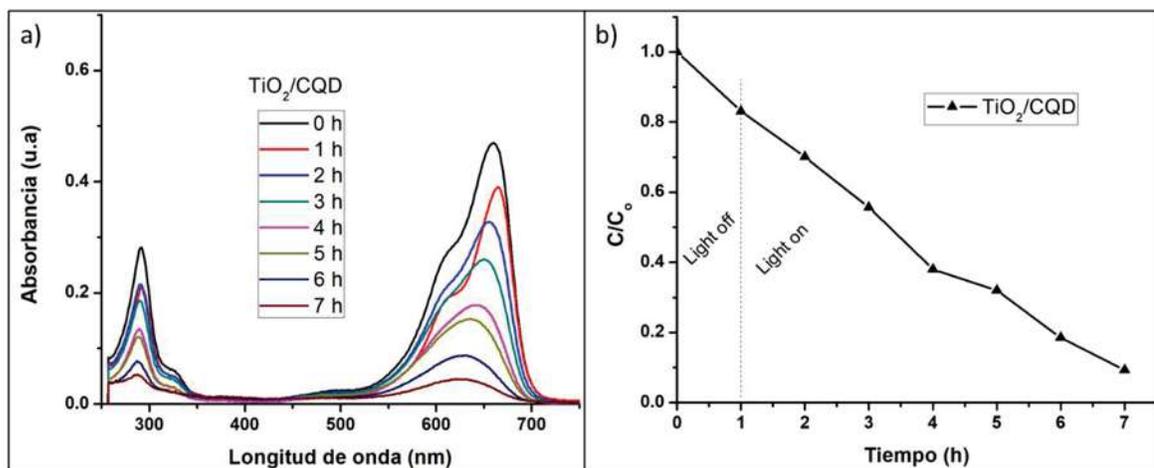
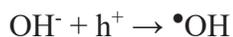
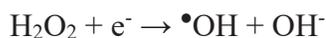
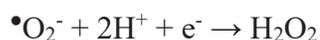
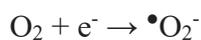
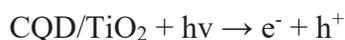


Figura 4.16.- a) análisis Uv-vis de la degradación fotocatalíticas de AM utilizando TiO₂/CQD y b) actividad fotocatalítica.

Basados en los resultados obtenidos al comparar las figuras anteriores (ver Figuras 4.15 y 4.16), en el esquema de la Figura 2.3 y en los resultados de MET (Figura 4.13), se determina que el acoplamiento de CQD en la superficie de TiO₂ aumenta la eficiencia de degradación frente al AM. Este proceso de degradación del azul de metileno a leuco-azul de metileno (L-AM) se puede explicar mediante una serie de reacciones que ocurren dentro de un medio acuoso mediante la fotocatalisis, en la que un hueco fotogenerado son sitios de radicales $\bullet\text{OH}$ y al mismo tiempo de los CQD migran hacia la banda de conducción el TiO₂, donde el O₂ adsorbido se convierte en radicales $\bullet\text{O}_2^-$ [100], aunque estos últimos súper radicales no son estables en medios acuosos y se convierten en radicales $\bullet\text{OH}$ [101]. Tomando esto en cuenta, el AM se reduce a L-AM mediante estos radicales $\bullet\text{OH}$. Este proceso se ejemplifica en las siguientes reacciones:





La eficiencia en la degradación de AM empleando CQD/TiO₂ es mayor que TiO₂, esto debido al empleo de los CQD, atribuido a la transferencia de carga interfacial entre CQD y TiO₂ ya que se ha demostrado que si existe dicha interfase entre ambos nanomateriales. Este trabajo demuestra que es posible incrementar la eficiencia fotocatalítica para la producción de electrones disponibles superficialmente para el nanocompósito CQD/TiO₂.

4.7.- Conclusiones.

- Se sintetizó el nanocompósito TiO_2/CQD empleando un método hidrotermal a la temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y 24 h, usando nanopartículas de TiO_2 y *E. arvense* como fuente de carbono.
- Con ayuda de MEB y EDS se observó la topografía de la muestra, indicando la presencia de nanopartículas, así como la confirmación de los elementos de interés por medio de EDS.
- Mediante Uv-vis se confirmó la presencia de los nanomateriales deseados debido a sus características bandas de absorción y con ayuda de la lámpara ultravioleta se confirma la fotoluminiscencia de los CQD.
- Del mismo modo FT-IR nos confirma las señales propias de TiO_2 y nos indica la exitosa interfaz entre TiO_2 y CQD.
- Los análisis DRX confirman la presencia de la fase anatasa y sin cambio estructural al someterla a un proceso hidrotermal para obtener TiO_2/CQD , así como la estructura hexagonal de los CQD.
- Mediante las fotografías registradas mediante MET, se confirmó la presencia de CQD en la muestra TiO_2/CQD .
- La excelente conductividad de los CQD, ayudó a mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 por la transferencia de electrones fotogenerados en la reducción del colorante orgánico AM.
- Frente a la fotodegradación de AM, el nanocompósito (90.72%) mostró una eficiencia superior en comparación con las nanopartículas de TiO_2 (83.65%).

Metas cumplidas.

1. Obtener el nanocompósito TiO_2/CQD por síntesis hidrotermal de un solo paso, con un tamaño aproximado entre 5 a 10 nm para el caso de los CQD mientras que para TiO_2 se espera obtener un tamaño promedio de 20 a 30 nm.
R.- Se logró obtener el nanocompósito, sin embargo, se realizó en dos pasos: la obtención de ambos nanomateriales por separado y la posterior combinación.
2. Una vez obtenido el nanocompósito, probar las propiedades catalíticas obteniendo un 90% en la degradación de AM.
R.- Se logró obtener una eficiencia de degradación del 90.72% con el nanocompósito

5. CAPÍTULO V.- REFERENCIAS.

1. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., & Guha, A. K. (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3), 146-152.
2. Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.
3. Pronk, W., Ding, A., Morgenroth, E., Derlon, N., Desmond, P., Burkhardt, M., ... & Fane, A. G. (2019). Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: a review. *Water research*, 149, 553-565.
4. Wang, L., Zhang, J., & Wang, A. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1-3), 47-53.
5. Xu, C., Anusuyadevi, P. R., Aymonier, C., Luque, R., & Marre, S. (2019). Nanostructured materials for photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 48(14), 3868-3902.
6. Rammohan, G., & N Nadagouda, M. (2013). Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: a review. *Current Organic Chemistry*, 17(20), 2338-2348.
7. Hariharan, D., Thangamuniyandi, P., Christy, A. J., Vasantharaja, R., SelvaY, P., Sagadevan, S., ... & Nehru, L. C. (2020). Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized Ag@ TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 202, 111636.
8. Szczepanik, B. (2017). Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*, 141, 227-239.
9. Nagaraju, G., Shubha, J. P., Manjunath, K., & Dupont, J. (2018). Ionothermal synthesis of TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic H₂ generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(8), 4028-4035.

10. Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., ... & Zhang, D. (2011). Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(5), 1082-1090.
11. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29, 2015.
12. Nasr, M., Eid, C., Habchi, R., Miele, P., & Bechelany, M. Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications. *ChemSusChem*, 11(18), 3023-3047, 2018.
13. Matos, J., Miralles-Cuevas, S., Ruíz-Delgado, A., Oller, I., & Malato, S. Development of TiO₂-C photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Carbon*, 122, 361-373, 2017.
14. Zhang, J., Li, Y., Li, L., Li, W., & Yang, C. Dual functional N-doped TiO₂-carbon composite fibers for efficient removal of water pollutants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10), 12893-12905, 2018.
15. Karimi Estahbanati, M. R., Feilizadeh, M., Shokrollahi Yancheshmeh, M., & Iliuta, M. Effects of carbon nanotube and carbon sphere templates in TiO₂ composites for photocatalytic hydrogen production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), 2770-2783, 2019.
16. Ton, N. N. T., Dao, A. T. N., Kato, K., Ikenaga, T., Trinh, D. X., & Taniike, T. One-pot synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites for excellent visible light photocatalysis based on chemical exfoliation method. *Carbon*, 133, 109-117, 2018.
17. Chen, B., Li, D., & Wang, F. (2020). InP quantum dots: synthesis and lighting applications. *Small*, 16(32), 2002454.
18. Gan, J., He, J., Hoye, R. L., Mavlonov, A., Raziq, F., MacManus-Driscoll, J. L., ... & Qiao, L. (2019). α -CsPbI₃ colloidal quantum dots: synthesis, photodynamics, and photovoltaic applications. *ACS Energy Letters*, 4(6), 1308-1320.
19. Morozova, S., Alikina, M., Vinogradov, A., & Pagliaro, M. (2020). Silicon quantum dots: synthesis, encapsulation, and application in light-emitting diodes. *Frontiers in Chemistry*, 8, 191.
20. Molaei, M. J. (2020). The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. *Solar Energy*, 196, 549-566.

21. Bayat, A., & Saievar-Iranizad, E. (2017). Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: determination of HOMO and LUMO energy states. *Journal of Luminescence*, 192, 180-183.
22. Paulo, S., Stoica, G., Cambarau, W., Martinez-Ferrero, E., & Palomares, E. (2016). Carbon quantum dots as new hole transport material for perovskite solar cells. *Synthetic Metals*, 222, 17-22.
23. Liu, M. L., Chen, B. B., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green chemistry*, 21(3), 449-471.
24. Wang, X., Feng, Y., Dong, P., & Huang, J. (2019). A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry*, 7, 671.
25. Baragau, I. A., Power, N. P., Morgan, D. J., Heil, T., Lobo, R. A., Roberts, C. S., ... & Kellici, S. (2020). Continuous hydrothermal flow synthesis of blue-luminescent, excitation-independent nitrogen-doped carbon quantum dots as nanosensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(6), 3270-3279.
26. Gawande, M. B., Shelke, S. N., Zboril, R., & Varma, R. S. (2014). Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. *Accounts of chemical research*, 47(4), 1338-1348.
27. Hou, Y., Lu, Q., Wang, H., Li, H., Zhang, Y., & Zhang, S. (2016). One-pot electrochemical synthesis of carbon dots/TiO₂ nanocomposites with excellent visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 173, 13-17.
28. Kumar, M. S., Yasoda, K. Y., Kumaresan, D., Kothurkar, N. K., & Batabyal, S. K. (2018). TiO₂-carbon quantum dots (CQD) nano hybrid: enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 5(7), 075502.
29. Das, A., & Snee, P. T. (2016). Synthetic developments of nontoxic quantum dots. *ChemPhysChem*, 17(5), 598-617.
30. Yan, F., Sun, Z., Zhang, H., Sun, X., Jiang, Y., & Bai, Z. (2019). The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta*, 186(8), 1-37.
31. He, M., Zhang, J., Wang, H., Kong, Y., Xiao, Y., & Xu, W. (2018). Material and optical properties of fluorescent carbon quantum dots fabricated from lemon juice via hydrothermal reaction. *Nanoscale Research Letters*, 13, 1-7.

32. Chao, W., Li, Y., Sun, X., Cao, G., Wang, C., & Ho, S. H. (2021). Enhanced wood-derived photothermal evaporation system by in-situ incorporated lignin carbon quantum dots. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126703.
33. Li, Z., Wang, Q., Zhou, Z., Zhao, S., Zhong, S., Xu, L., ... & Cui, X. (2021). Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and applications in detecting and bioimaging. *Microchemical Journal*, 166, 106250.
34. Chellasamy, G., Arumugasamy, S. K., Govindaraju, S., & Yun, K. (2022). Green synthesized carbon quantum dots from maple tree leaves for biosensing of Cesium and electrocatalytic oxidation of glycerol. *Chemosphere*, 287, 131915.
35. Anmei, S., Qingmei, Z., Yuye, C., & Yilin, W. (2018). Preparation of carbon quantum dots from cigarette filters and its application for fluorescence detection of Sudan I. *Analytica Chimica Acta*, 1023, 115-120.
36. Silva, V., Invêncio, I., Silva, C. P., Otero, M., & Lima, D. L. (2022). Photodegradation of oxolinic acid in aquaculture effluents under solar irradiation: is it possible to enhance efficiency by the use of TiO₂/carbon quantum dots composites. *Chemosphere*, 308, 136522.
37. Koe, W. S. (2019). Nitrogen and Sulphur Co-doped Carbon Quantum Dots/Titanium Dioxide Photocatalytic Membrane for Photodegradation of Diclofenac in Water (Doctoral dissertation, UTAR).
38. Mintz, K. J., Zhou, Y., & Leblanc, R. M. (2019). Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. *Nanoscale*, 11(11), 4634-4652.
39. Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2018). Chemical functionalization of carbon nanomaterials. CRC Press: Warentown, NJ, USA.
40. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
41. Ritter, K. A., & Lyding, J. W. (2009). The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature materials*, 8(3), 235-242.
42. Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744.

43. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
44. Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744.
45. Yang, S. T., Wang, X., Wang, H., Lu, F., Luo, P. G., Cao, L., ... & Sun, Y. P. (2009). Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42), 18110-18114.
46. Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T. K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744-745.
47. Ray, S. C., Saha, A., Jana, N. R., & Sarkar, R. (2009). Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18546-18551.
48. Bourlinos, A. B., Stassinopoulos, A., Anglos, D., Zboril, R., Karakassides, M., & Giannelis, E. P. (2008). Surface functionalized carbogenic quantum dots. *small*, 4(4), 455-458.
49. Zhang, C., & Lin, J. (2012). Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(23), 7938-7961.
50. Zhu, H., Wang, X., Li, Y., Wang, Z., Yang, F., & Yang, X. (2009). Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. *Chemical Communications*, (34), 5118-5120.
51. Liu, M. L., Chen, B. B., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green chemistry*, 21(3), 449-471.
52. Hoan, B. T., Tam, P. D., & Pham, V. H. (2019). Green synthesis of highly luminescent carbon quantum dots from lemon juice. *Journal of Nanotechnology*, 2019.
53. Sharma, N., Das, G. S., & Yun, K. (2020). Green synthesis of multipurpose carbon quantum dots from red cabbage and estimation of their antioxidant potential and bio-labeling activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(16), 7187-7200.
54. Long, Y. M., Zhou, C. H., Zhang, Z. L., Tian, Z. Q., Bao, L., Lin, Y., & Pang, D. W. (2012). Shifting and non-shifting fluorescence emitted by carbon nanodots. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 5917-5920.

55. Li, Q., Zhang, S., Dai, L., & Li, L. S. (2012). Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46), 18932-18935.
56. Essner, J. B., Kist, J. A., Polo-Parada, L., & Baker, G. A. (2018). Artifacts and errors associated with the ubiquitous presence of fluorescent impurities in carbon nanodots. *Chemistry of Materials*, 30(6), 1878-1887.
57. Schneider, J., Reckmeier, C. J., Xiong, Y., von Seckendorff, M., Susha, A. S., Kasák, P., & Rogach, A. L. (2017). Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(3), 2014-2022.
58. Zachariah, A., Baiju, K. V., Shukla, S., Deepa, K. S., James, J., & Warriar, K. G. K. (2008). Synergistic effect in photocatalysis as observed for mixed-phase nanocrystalline titania processed via sol-gel solvent mixing and calcination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11345-11356.
59. Thapa, R., Maiti, S., Rana, T. H., Maiti, U. N., & Chattopadhyay, K. K. (2012). Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 223-229.
60. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19), 9919-9986.
61. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., & Ohwaki, T. (2014). Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects. *Chemical reviews*, 114(19), 9824-9852.
62. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., & Ohwaki, T. (2014). Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects. *Chemical reviews*, 114(19), 9824-9852.
63. Dahl, M., Liu, Y., & Yin, Y. (2014). Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical reviews*, 114(19), 9853-9889.
64. Liang, L., Meng, Y., Shi, L., Ma, J., & Sun, J. (2014). Enhanced photocatalytic performance of novel visible light-driven Ag-TiO₂/SBA-15 photocatalyst. *Superlattices and Microstructures*, 73, 60-70.

65. Liu, X., He, Y., Yang, B., Yan, Q., & Yang, J. (2020). Highly efficient photo-degradation of gaseous organic pollutants catalyzed by diatomite-supported titanium dioxide. *Catalysts*, 10(4), 380.
66. Abbas, M. M., & Rasheed, M. (2021, March). Solid State Reaction Synthesis and Characterization of Cu doped TiO₂ Nanomaterials. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1795, No. 1, p. 012059). IOP Publishing.
67. Yang, H., Yang, B., Chen, W., & Yang, J. (2022). Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts*, 12(10), 1263.
68. Yuan, X., Liang, S., Ke, H., Wei, Q., Huang, Z., & Chen, D. (2020). Photocatalytic property of polyester fabrics coated with Ag/TiO₂ composite films by magnetron sputtering. *Vacuum*, 172, 109103.
69. Wang, Y.; Li, J.; Zhang, B. Study on particle size control of TiO₂ particles prepared by gas phase oxidation of TiCl₄. *Henan Sci.* 2016, 34, 662–666.
70. Shi, J. W., Cui, H. J., Chen, J. W., Fu, M. L., Xu, B., Luo, H. Y., & Ye, Z. L. (2012). TiO₂/activated carbon fibers photocatalyst: Effects of coating procedures on the microstructure, adhesion property, and photocatalytic ability. *Journal of colloid and interface science*, 388(1), 201-208.
71. Ahmad, M. M., Mushtaq, S., Al Qahtani, H. S., Sedky, A., & Alam, M. W. (2021). Investigation of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method for Effectual Photodegradation, Oxidation and Reduction Reaction. *Crystals*, 11(12), 1456.
72. Pant, B., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*, 9(10), 613.
73. Yang, H., Yang, B., Chen, W., & Yang, J. (2022). Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts*, 12(10), 1263.
74. Yamashita, H., Harada, M., Tanii, A., Honda, M., Takeuchi, M., Ichihashi, Y., ... & Hirao, T. (2000). Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water. *Catalysis Today*, 63(1), 63-69.

75. Ramakrishna, G., & Ghosh, H. N. (2003). Optical and photochemical properties of sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS)-capped TiO₂ nanoparticles dispersed in nonaqueous solvents. *Langmuir*, 19(3), 505-508.
76. Mahmood, A., Shi, G., Wang, Z., Rao, Z., Xiao, W., Xie, X., & Sun, J. (2021). Carbon quantum dots-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: an experimental and DFT studies of adsorption and electronic structure of the interface. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123402.
77. Zhang, J., Zhang, X., Dong, S., Zhou, X., & Dong, S. (2016). N-doped carbon quantum dots/TiO₂ hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325, 104-110.
78. Zhao, D., Yang, X., Chen, C., & Wang, X. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes-TiO₂. *Journal of colloid and interface science*, 398, 234-239.
79. Shen, T., Wang, Q., Guo, Z., Kuang, J., & Cao, W. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(10), 11828-11834, 2018.
80. Ramar, V., Moothattu, S., & Balasubramanian, K. Metal free, sunlight and white light based photocatalysis using carbon quantum dots from *Citrus grandis*: A green way to remove pollution. *Solar Energy*, 169, 120-127, 2018.
81. Thapa, R., Maiti, S., Rana, T. H., Maiti, U. N., & Chattopadhyay, K. K. Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 223-229, 2012.
82. Dalod, A. R., Henriksen, L., Grande, T., & Einarsrud, M. A. Functionalized TiO₂ nanoparticles by single-step hydrothermal synthesis: the role of the silane coupling agents. *Beilstein journal of nanotechnology*, 8(1), 304-312, 2017.
83. Manjunath, K., Yadav, L. S. R., Jayalakshmi, T., Reddy, V., Rajanaika, H., & Nagaraju, G. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of materials research and technology*, 7(1), 7-13, 2018.

84. Liu, R., Li, H., Duan, L., Shen, H., Zhang, Y., & Zhao, X. (2017). In situ synthesis and enhanced visible light photocatalytic activity of C-TiO₂ microspheres/carbon quantum dots. *Ceramics International*, 43(12), 8648-8654.
85. Guo, W., Liu, X., Huo, P., Gao, X., Wu, D., Lu, Z., & Yan, Y. (2012). Hydrothermal synthesis spherical TiO₂ and its photo-degradation property on salicylic acid. *Applied Surface Science*, 258(18), 6891-6896.
86. Ye, M., Chen, Z., Wang, W., Shen, J., & Ma, J. (2010). Hydrothermal synthesis of TiO₂ hollow microspheres for the photocatalytic degradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 612-619.
87. Ansari, S. A., & Cho, M. H. (2016). Highly visible light responsive, narrow band gap TiO₂ nanoparticles modified by elemental red phosphorus for photocatalysis and photoelectrochemical applications. *Scientific reports*, 6(1), 1-10.
88. Bayat, A., & Saievar-Iranizad, E. (2017). Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states. *Journal of Luminescence*, 192, 180-183.
89. Zhang, J., Liu, Q., He, H., Shi, F., Huang, G., Xing, B., ... & Zhang, C. Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for visible light photodegradation of rhodamine B. *Carbon*, 152, 284-294, 2019.
90. Wawrzyniak, B., & Morawski, A. W. (2006). Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ photocatalyst containing nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1-2), 150-158.
91. Huang, Y. U., Zheng, X., Zhongyi, Y. I. N., Feng, T. A. G., Beibei, F. A. N. G., & Keshan, H. O. U. (2007). Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese journal of chemical engineering*, 15(6), 802-807.
92. Khalil, K. M., & Zaki, M. I. (1997). Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide. *Powder technology*, 92(3), 233-239.
93. Malmir, S., Karbalaeei, A., Pourmadadi, M., Hamed, J., Yazdian, F., & Navaee, M. (2020). Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite. *Carbohydrate polymers*, 234, 115835.
94. Ni, D., Shang, Q., Guo, T., Wang, X., Wu, Y., Guan, H., ... & Zhang, M. (2017). An effective strategy to improve dynamic and cyclic stability of HQC/TiO₂ photocatalyst by

- introducing carbon quantum dots or iron ion via metal-complex. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 504-512.
95. Liu, Y., Zhou, Q., Yuan Y., & Wu, Y. (2017). Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate. *Carbon*, 115, 550-560.
 96. Bajpai, S. K., D'Souza, A., & Suhail, B. (2019). Blue light-emitting carbon dots (CDs) from a milk protein and their interaction with *Spinacia oleracea* leaf cells. *International Nano Letters*, 9(3), 203-212.
 97. Kwon, C. H., Shin, H., Kim, J. H., Choi, W. S., & Yoon, K. H. (2004). Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), 78-82.
 98. Dev, S., & Singh, M. (2020). Metallic sulfide nanoparticles anchored graphene oxide: Synthesis, characterization and reduction of methylene blue to leuco methylene blue in aqueous mixtures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 139, 109335.
 99. Imran, M., Yousaf, A. B., Zhou, X., Liang, K., Jiang, Y. F., & Xu, A. W. (2016). Oxygen-deficient TiO_2-x /methylene blue colloids: highly efficient photoreversible intelligent ink. *Langmuir*, 32(35), 8980-8987.
 100. Rajender, G., Kumar, J., & Giri, P. K. (2018). Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO_2 -graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 960-972.
 101. Choudhury, B., & Giri, P. K. (2016). Isotype heterostructure of bulk and nanosheets of graphitic carbon nitride for efficient visible light photodegradation of methylene blue. *RSC advances*, 6(30), 24976-24984.